

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-148889

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/038

H01L 21/027

(21)Application number : 04-303512 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

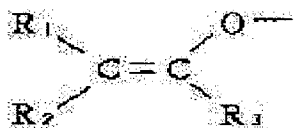
(22)Date of filing : 13.11.1992 (72)Inventor : KONDO SHUNICHI
AOTANI NORIMASA
UMEHARA AKIRA

(54) POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a positive type photosensitive compsn. having high photosensitivity and usable under light within a wide wavelength range.

CONSTITUTION: This positive type photosensitive compsn. contains a compd. (a) having at least two enol ether groups represented by the formula, a linear polymer (b) having an acid component and hydroxyl groups and a compd. (c) which is decomposed and generates an acid when irradiated with active light or radiation and the components (a) (b) are crosslinked with heat. In the formula each of R1-R3 is H, alkyl or aryl and two of them



may bond to each other to form a satd. or olefinic unsatd. ring.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3206989

[Date of registration] 06.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

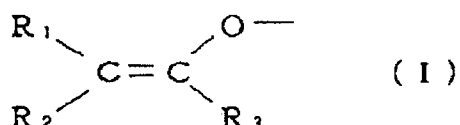
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The compound and (b) which have at least two enol ether groups shown by the following general formula (I) The linear macromolecule which has an acid component and a hydroxyl group, and (c) Positive type photosensitivity constituent characterized by having contained the compound which decomposes by the exposure of an activity beam of light or a radiation, and generates an acid, and making the (a) component and the (b) component construct a bridge with heat.

[Formula 1]



the inside of a formula, R1, and R2 And R3 hydrogen, an alkyl group, or an aryl group is expressed, and the same — or you may differ. Moreover, two of them may join together and the ring of saturation or olefin nature partial saturation may be formed.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the positive type photosensitivity constituent which can form the lithography version, the proof of process printing, the drawing for over head projectors, and a resist pattern detailed in case the integrated circuit of a semiconductor device is manufactured further.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the application of the lithography version etc., as the so-called photosensitive matter which is solubilized with an activity beam of light and which acts positively, the orthoquinone diazido compound is known conventionally and it is actually widely used for the lithography version etc. Such an orthoquinone diazido compound For example, U.S. Pat. No. 2,766,118, said -- the 2,767,092nd a number and 2,772,972 -- said -- the 2,859,112nd a number -- said -- the 2,907,665th a number -- said -- the 3,046,110th a number and 3,046,111 -- said -- the 3,046,115th a number -- said -- the 3,046,118th a number -- said -- the 3,046,119th a number -- 3,046,120 -- said -- the 3,046,121st a number -- said -- the 3,046,122nd a number -- said -- the 3,046,123rd a number and 3,061,430 -- said -- the 3,102,809th a number -- said -- the 3,106,465th a number -- said -- the 3,635,709th Each specification of a number and 3,647,443 is begun and it is indicated by many publications. Although it used that these orthoquinone diazido compounds caused decomposition by the exposure of an activity beam of light, produced the carboxylic acid of a five-membered ring, and served as alkali fusibility, it was not that all indicate sufficient sensibility to be. This originates in the quantum efficiency not exceeding 1 that it is difficult to carry out sensitization of the orthoquinone diazido compound in photochemistry, and in essence. Moreover, although the lithography version using these compounds etc. was produced by exposing in the shape of a pattern by a printer etc., and removing the exposure section with an alkali developer or a solvent, it tended to be influenced of the concentration of a developer and a solvent, temperature, and developing time, and it usually had the problem (development latitude is narrow) of sensibility changing. Moreover, since sensitization wavelength is fixed, light source fitness is scarce and white-light safety grant etc. is difficult, and it is Deep UV further. Since absorption in a field is large, it is not suitable for the application aiming at the improvement in resolution of the photoresist by low wavelength light use. Although the approach of a publication is tried by each official report and specifications, such as JP,48-12242,B, JP,52-40125,A, and U.S. Pat. No. 4,307,173, in order to conquer these faults for example, it has stopped at amelioration with insufficient all.

[0003] Recently, some proposals are made for the purpose of development of the new positive type photosensitivity ingredient replaced with an orthoquinone diazido compound. As one of them, the polymer compound which has the alt.carbinol ester group indicated by JP,56-2696,B is mentioned. However, sensibility sufficient also in this case was not obtained. Although the approach of on the other hand creating using a photoresist as a pattern formation method for manufacturing electronic parts, such

as a semiconductor device, magnetic bubble memory, and an integrated circuit, is generally performed. The line breadth and spacing of a pattern become very small with densification, such as a semiconductor device, and high integration. Moreover, since dry etching came to be adopted as etching of a substrate, a photoresist comes to be expected high resolution and high dry etching resistance, and the mainstream of these photoresists is changing to the positive type from the negative mold. The positive type photoresist of the alkali development mold which used as the base the novolak resin of the alkali fusibility indicated by JIE C SUTORIETA work, KODAKKU microelectronics seminar proceedings, the 116th page (1976), etc., for example from excelling in sensibility, resolving power, and dry etching resistance also in a positive type photoresist especially -- current -- it is used widely. However, with diversification of electronic equipment, and high-sensitivity-izing, detailed-ization of a pattern is strongly demanded in recent years in order to attain high density and high integration further. The sensitization object which combined silicon polymers, such as a polysiloxane which gave alkali fusibility to the conventional orthoquinone diazido sensitization object, or poly silyl methylene, to these demands, for example, JP,61-256347,A -- said -- 61-144639 a number -- said -- 62-159141 a number -- said -- 62-191849 a number -- said -- 62-220949 a number -- said -- 62-229136 a photosensitive constituent given in each official report, such as a number, 63-90534, and 63-91654, -- The photosensitive constituent which combined the onium salt of an effective dose with the block copolymer of a polysiloxane/carbonate given in JP,62-136638,A is indicated. However, the manufacture became it is remarkable and difficult for functional grant of alkali fusibility etc., and the stability with the passage of time of these silicone polymers was not enough, either.

[0004] Moreover, the compound from which hydrolysis etc. is produced with the compound and acid which generate an acid by light as a sensitive material of the positive type which replaces quinone diazide conventional recently, and the solubility to the alkaline water changes, and the constituent which contains binder resin etc. if needed are reported. For example, the approach of decomposing O, N-acetal (U.S. Pat. No. 3,779,778), the ortho ester, and the amide acetal (the 2610842nd number of the West Germany country patent public presentation official report) which contain an aromatic compound as the acetal and hydroxyl, or amine component of specific low molecular weight or the amount of macromolecules, and making a positive image forming with the acid generated in exposure can be mentioned. Furthermore, the method of making a positive image form by the same approach JP,64-33546,A -- said -- No. 89003 [48 to] -- said -- the 51-120714th a number -- said -- the

53-133429th a number -- said -- the 55-126236th a number -- said -- the 53-133428th a number -- said -- No. 12995 [55 to] -- said -- No. 31674 [57 to] -- said -- No. 31675 [57 to] -- said -- No. 37347 [57 to] -- said -- the 62-215947th It is indicated by a number, JP,1-106040,A, and JP,1-106041,A. However, each of these constituents has low sensibility, its difference of the solubility of an unexposed part and the exposure section is small, or a problem is in the configuration of the pattern of a positive image, and by the time practical use is presented, they will not have resulted. Moreover, it is indicated by JP,62-45971,A as an acidolysis nature compound using the compound containing an enol ether group that a positive image can be formed by the same approach. However, also in this case, since the difference of the solubility of an unexposed part and the exposure section was small, the clear positive image was able to be obtained only on the limited conditions low [sensibility]. [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the new positive type photosensitivity constituent for solving the above-mentioned trouble. That is, it is in having high photosensitivity and offering the new positive type photosensitivity constituent in which use with a wide range wavelength light is possible. The soluble difference of the exposure section and an unexposed part of the purpose of the further this invention is large, and is to offer a positive type photosensitivity constituent with high development latitude.

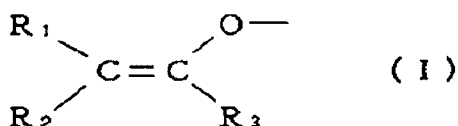
[0006]

[Means for Solving the Problem] The compound which contains enol ether groups, such as two or more vinyl ether radicals, as a result of looking for the new positive type photosensitivity constituent which replaces orthoquinone diazido that this invention person should attain the above-mentioned purpose, For example, the thing which the above-mentioned component carries out heat bridge formation effectively with desiccation heat, and is become insoluble at an alkali water solution, a solvent, etc. when dilution preparation of the hydroxyl-group content acrylic resin is carried out with a solvent and spreading desiccation is carried out on a base material, Furthermore, this heat bridge formation section finds out hydrolyzing efficiently and solubilizing by acid's existence-ization, and came to complete this invention. That is, this invention is (a). The compound which has at least two enol ether groups shown by the following general formula (I), (b) The linear macromolecule which has an acid component and a hydroxyl group, and the compound which decomposes by the exposure of (c) activity beam of light or a radiation, and generates an acid are contained. (a) A component and (b) It is the positive type photosensitivity constituent

characterized by making a component construct a bridge with heat, and to ultraviolet rays, a visible ray, an electron ray, or an X-ray, high photosensitivity is shown and it is related with the photosensitive constituent which can form a clear positive image on large development conditions.

[0007]

[Formula 2]



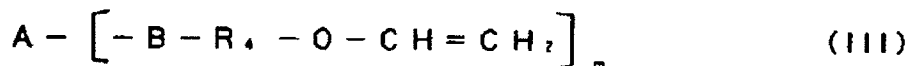
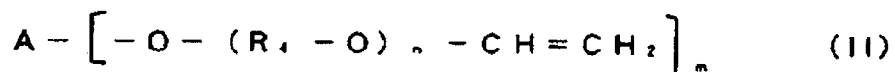
[0008] the inside of a formula, R1, and R2 And R3 hydrogen, an alkyl group, or an aryl group is expressed, and the same -- or you may differ. Moreover, two of them may join together and the ring of saturation or olefin nature partial saturation may be formed. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0009] Although this invention has the positive type photosensitivity constituent which consists of three components of the above (a), (b), and (c), the first description is for the enol ether group content compound of a component (a) and the linear macromolecule of a component (b) to make the structure of cross linkage thermally. First, the enol ether group content compound of the component (a) of this invention is explained. It sets to the enol ether group of a general formula (I), and is R1 and R2. And R3 When it is an aryl group, generally it has 4-20 carbon atoms, and an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an alkyl sulfhydryl group, an aminoacyl radical, a carboalkoxy radical, the nitro group, the sulfonyl group, the cyano group, or the halogen atom may permute. R1 and R2 And R3 When it expresses an alkyl group, the alkyl group of the straight chain of the saturation of carbon numbers 1-20 or partial saturation, branching, or alicycle is shown, and a halogen atom, a cyano group, an ester group, the oxy-radical, the alkoxy group, the aryloxy group, or the aryl group may permute. R1 and R2 And R3 the case where any two join together and a cycloalkyl radical or a cyclo alkenyl radical is formed -- usually -- 3-8 -- 5 or six ring members are expressed preferably. [moreover,] The desirable thing among the enol ether groups shown by the general formula (I) in this invention is R1 and R2. And R3 The enol ether group whose one is a methyl group or an ethyl group inside and whose remainder is a hydrogen atom, and a still more desirable thing are R1 and R2. And all R3 is the vinyl ether radical which is hydrogen. Although the various compounds containing two or more enol ether groups can be used in this invention, these are compounds which have the boiling point 60 degrees C or more

under atmospheric pressure, and the following general formula (II) or (III) the shown vinyl ether compound is mentioned as a compound with a desirable component (a).

[0010]

[Formula 3]

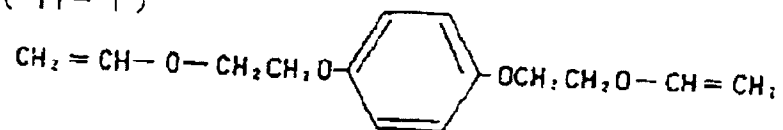


[0011] here -- A -- the alkyl group, aryl group, or heterocycle radical of m -- being shown -- B --CO--O-- and --NHCOO-- or --NHCONH-- being shown -- R₄ The straight chain of carbon numbers 1-10 or the alkylene group of branching is shown, n shows the integer of 0, or 1-10, and m shows the integer of 2-6. The compound shown by the general formula (II) is for example, Stephen.C.Lapin, Polymers Paint Colour Journal, 179 (4237), and 321 (1988). It is compoundable with the reaction of the reaction of the approach indicated, i.e., polyhydric alcohol, a polyhydric phenol, and acetylene, polyhydric alcohol or a polyhydric phenol, and alkyl halide vinyl ether. As an example, the ethylene glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, The 1,3-butanediol divinyl ether, the tetramethylene glycol divinyl ether, The neopentyl glycol divinyl ether, the trimethylol propane TORIBI nil ether, The trimethylolethane TORIBI nil ether, the hexandiol divinyl ether, 1, 4-cyclohexane diol divinyl ether, tetraethylene glycol divinyl ether, The pentaerythritol divinyl ether, the pentaerythritol TORIBI nil ether, The pentaerythritol tetravinyl ether, the sorbitol tetravinyl ether, SORUBIRUPENTA vinyl ether, ethylene glycol diethylene vinyl ether, Triethylene glycol diethylene vinyl ether, ethylene glycol JIPURO pyrene vinyl ether, Triethylene glycol diethylene vinyl ether, trimethylol propane TORIECHIREN vinyl ether, Trimethylol propane diethylene vinyl ether, pentaerythritol diethylene vinyl ether, Pentaerythritol TORIECHIREN vinyl ether, pentaerythritol tetra-ethylene vinyl ether, Although 1, 2-JI (vinyl ether methoxy) benzene, 1, 2-JI (vinyl ether ethoxy) benzene, and the compound shown in a list by the following general formula (II-1) - (II-41) can be mentioned, it is not limited to this.

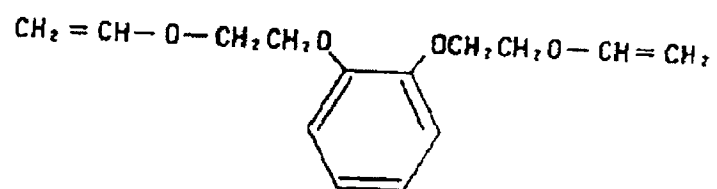
[0012]

[Formula 4]

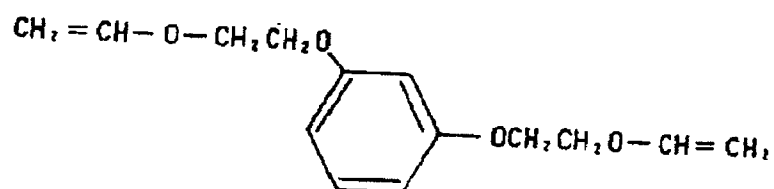
(11-1)



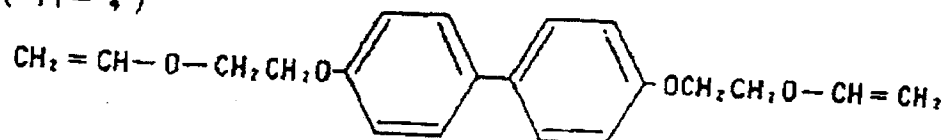
(11-2)



(11-3)



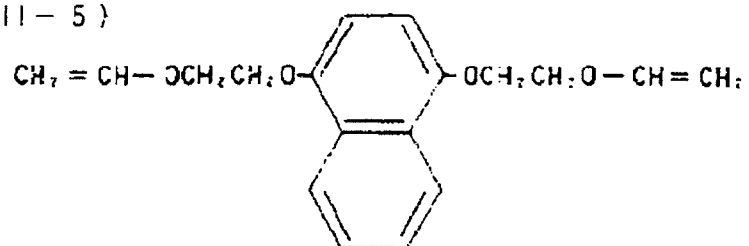
(11-4)



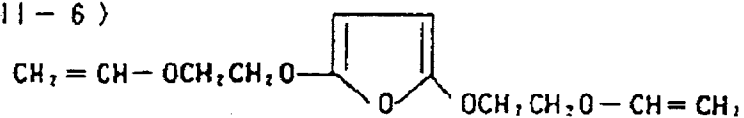
[0013]

[Formula 5]

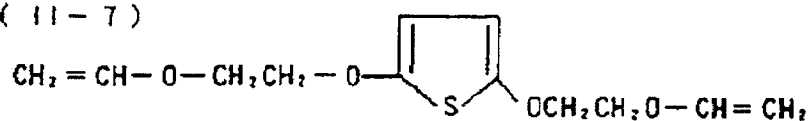
(11-5)



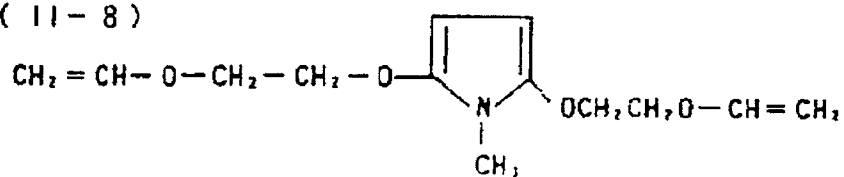
(11-6)



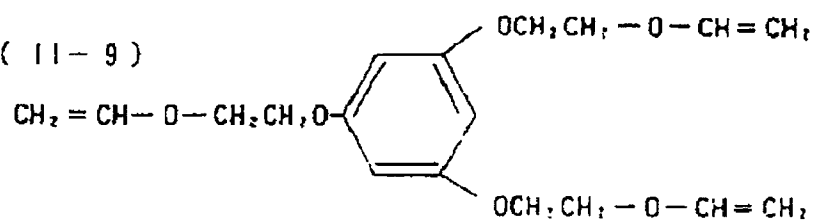
(11-7)



(11-8)



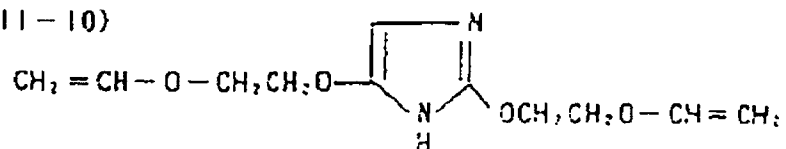
(11-9)



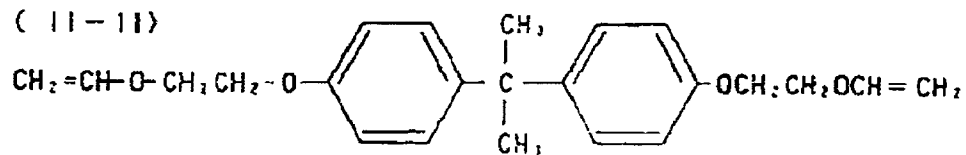
[0014]

[Formula 6]

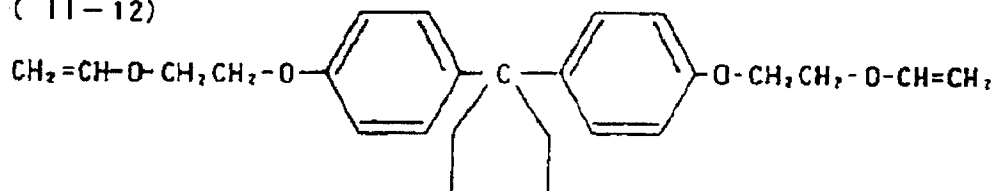
(11-10)



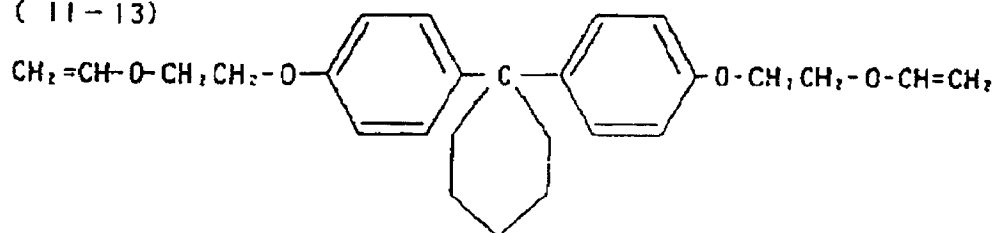
(11-11)



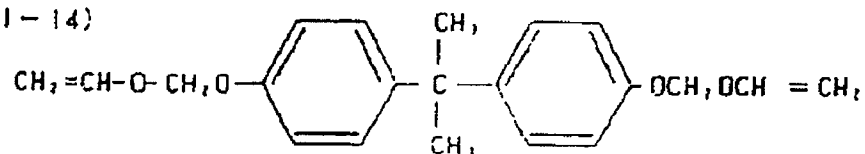
(11-12)



(11-13)



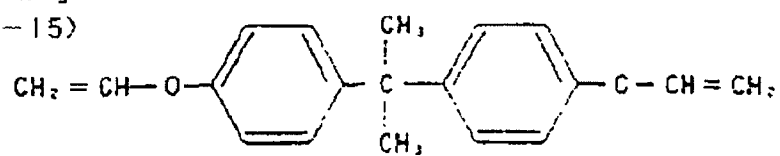
(11-14)



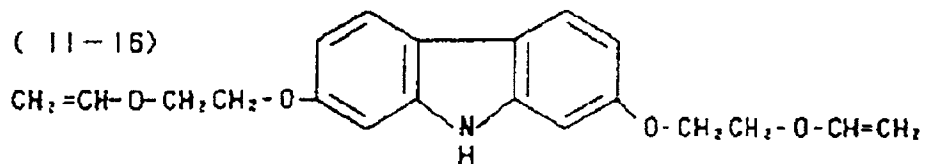
[0015]

[Formula 7]

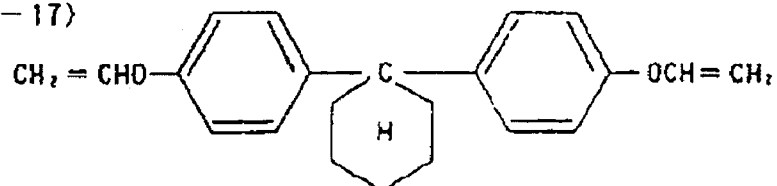
(11-15)



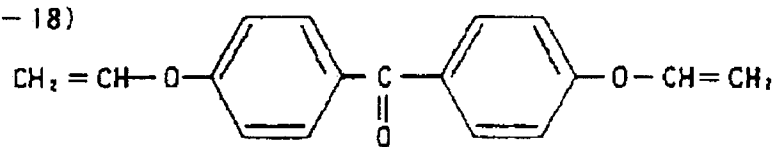
(11-16)



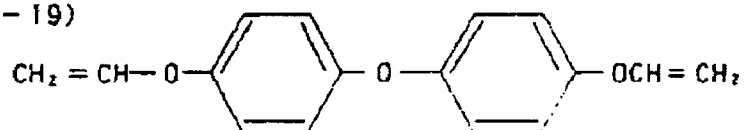
(11-17)



(11-18)



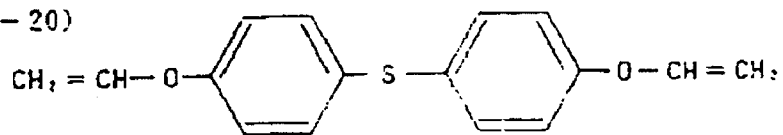
(11-19)



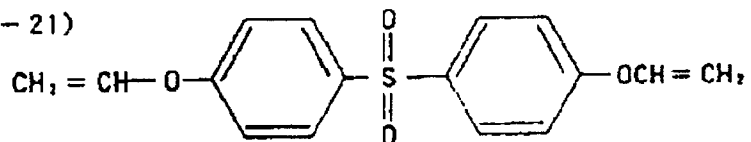
[0016]

[Formula 8]

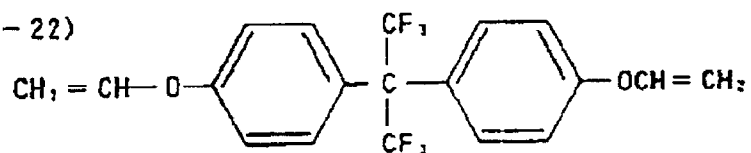
(11 - 20)



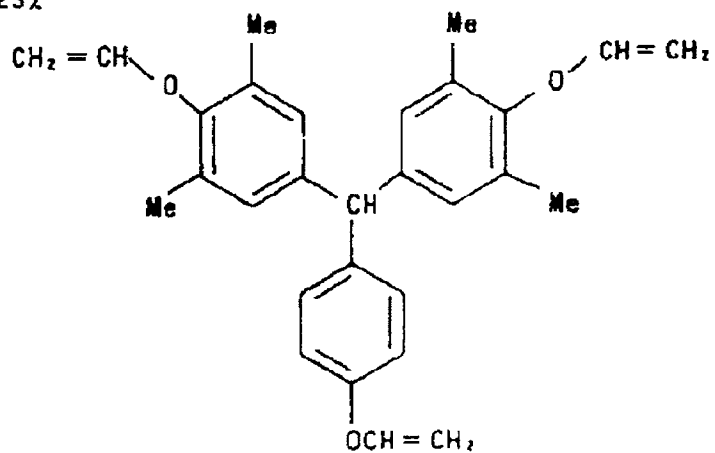
(11 - 21)



(11 - 22)



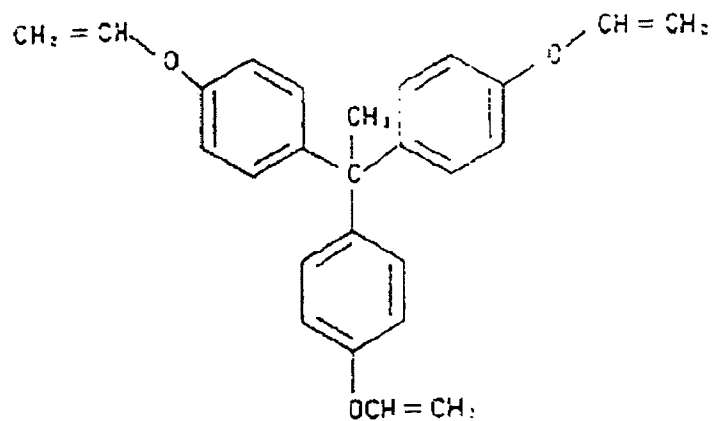
(11 - 23)



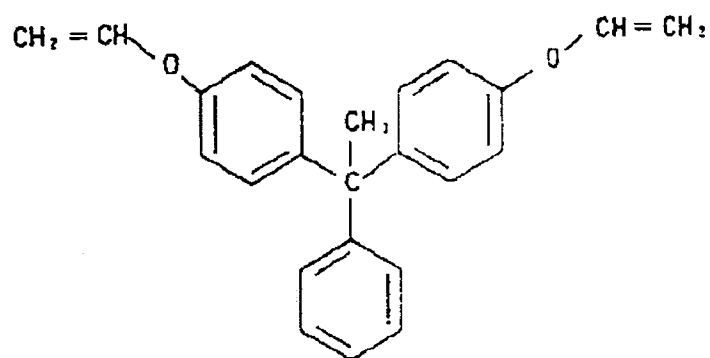
[0017]

[Formula 9]

(11 - 24)



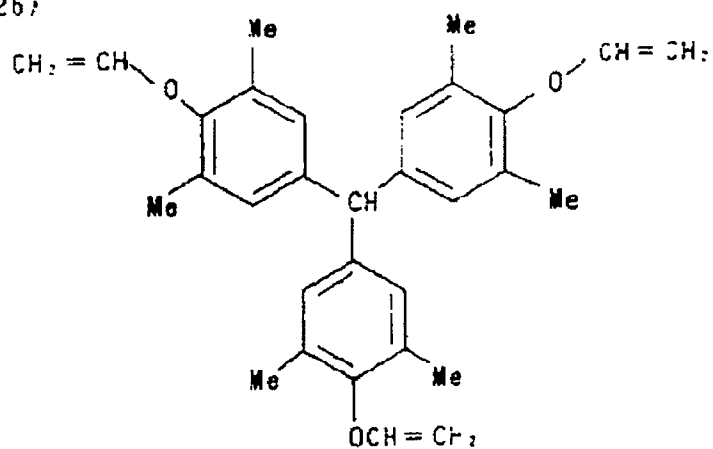
(11 - 25)



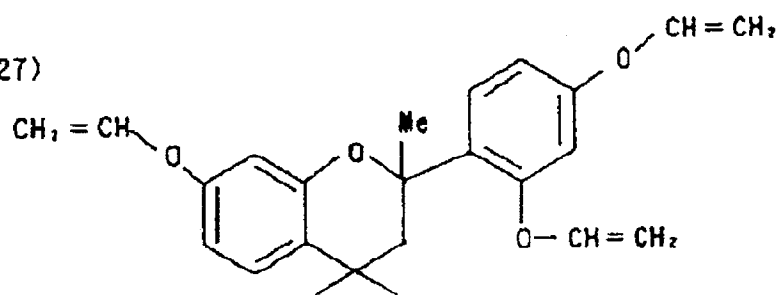
[0018]

[Formula 10]

(11-26)



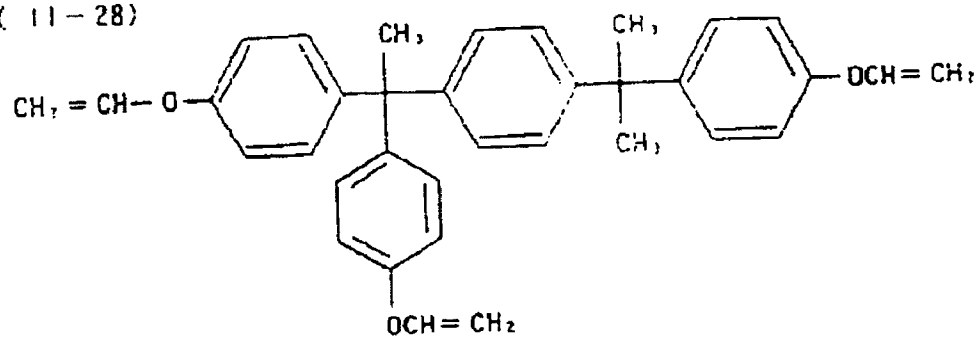
(11-27)



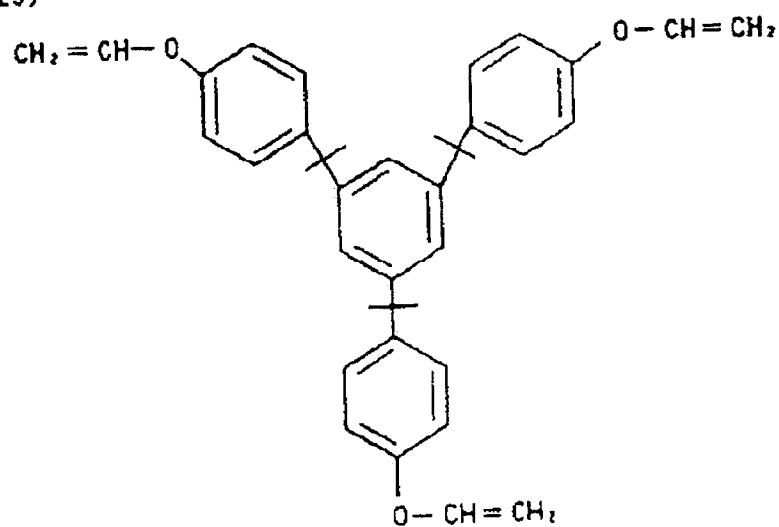
[0019]

[Formula 11]

(11 - 28)



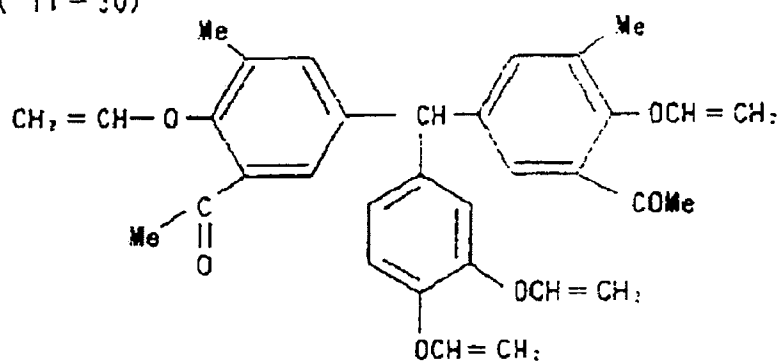
(11 - 29)



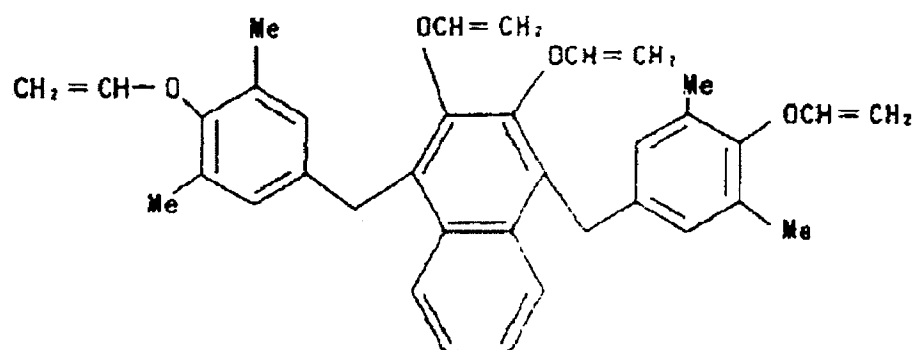
[0020]

[Formula 12]

(11 - 30)



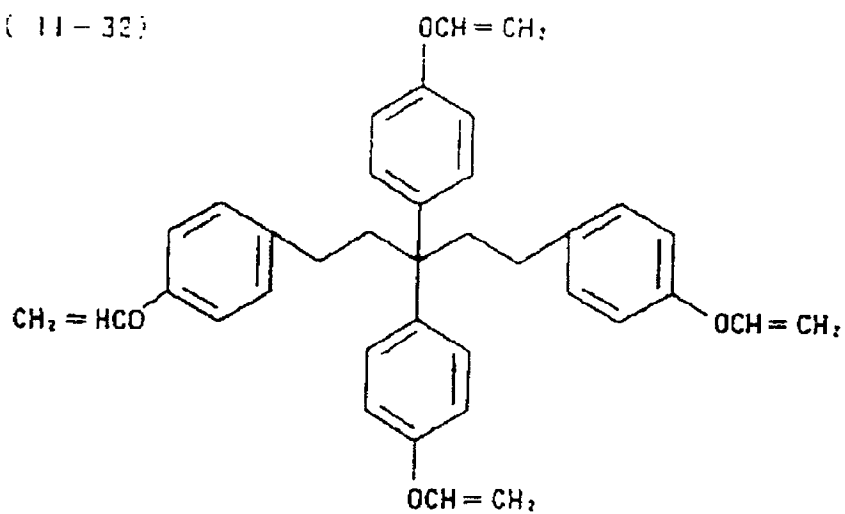
(11 - 31)



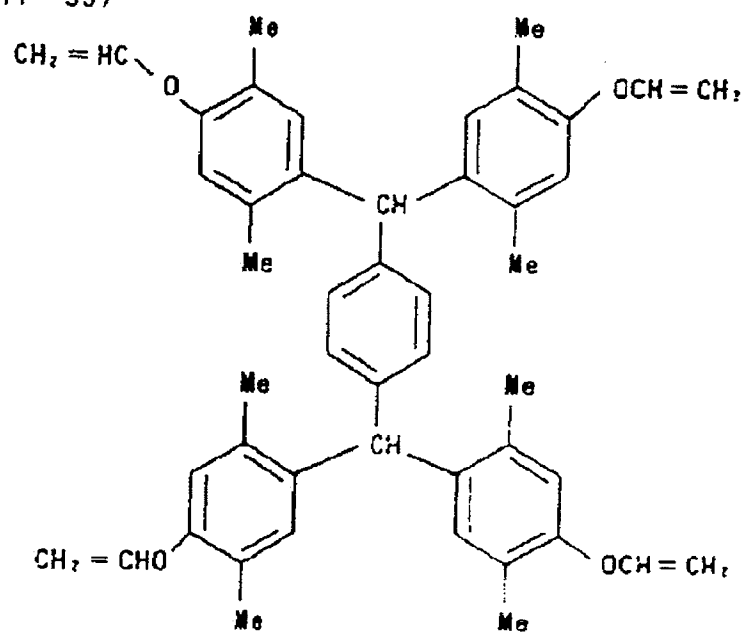
[0021]

[Formula 13]

(11 - 32)



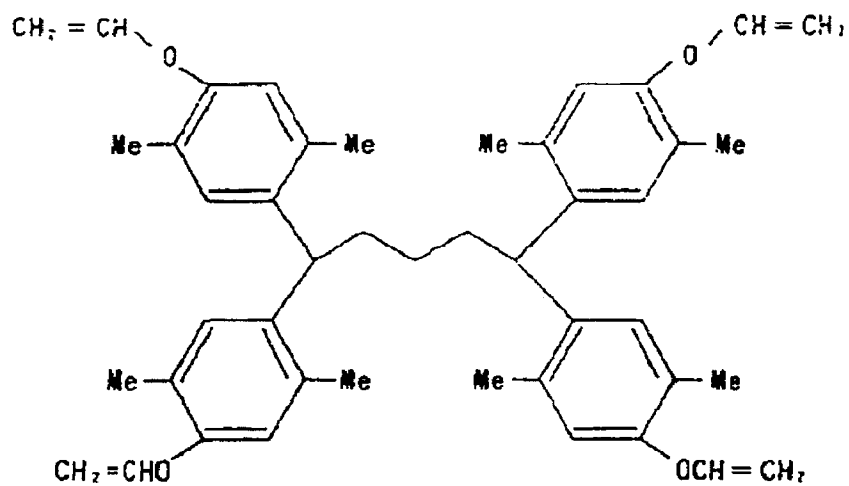
(11 - 33)



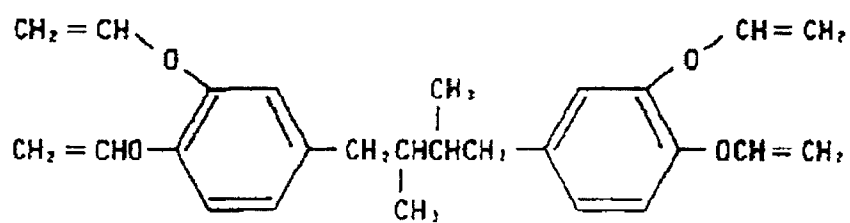
[0022]

[Formula 14]

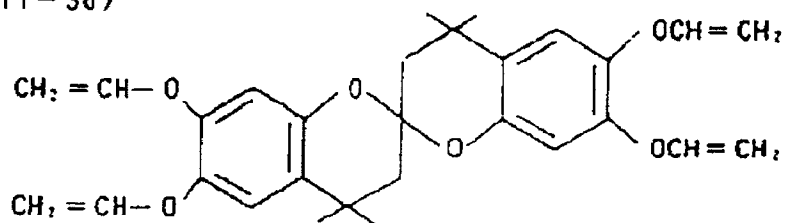
(11-34)



(11-35)



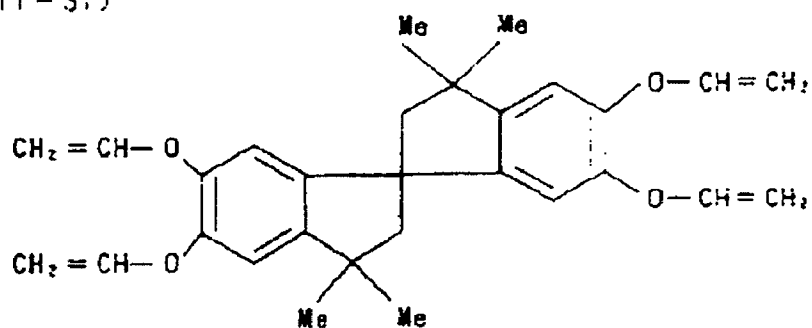
(11-36)



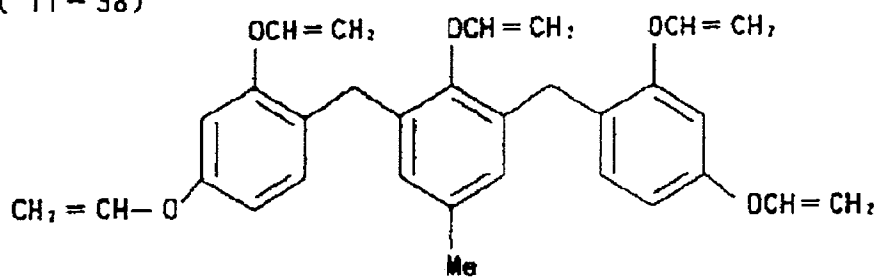
[0023]

[Formula 15]

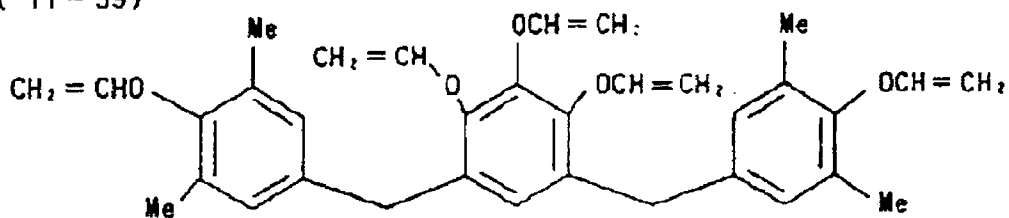
(11 - 37)



(11 - 38)



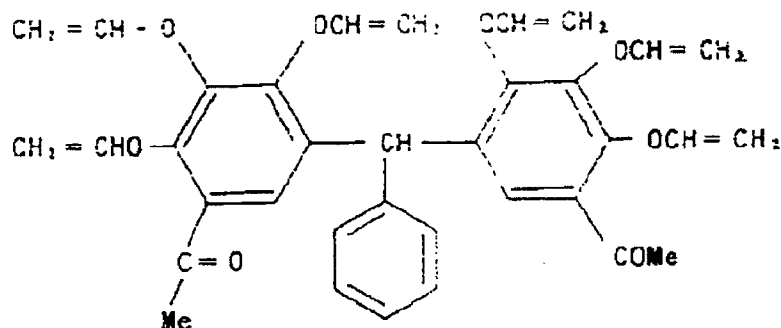
(11 - 39)



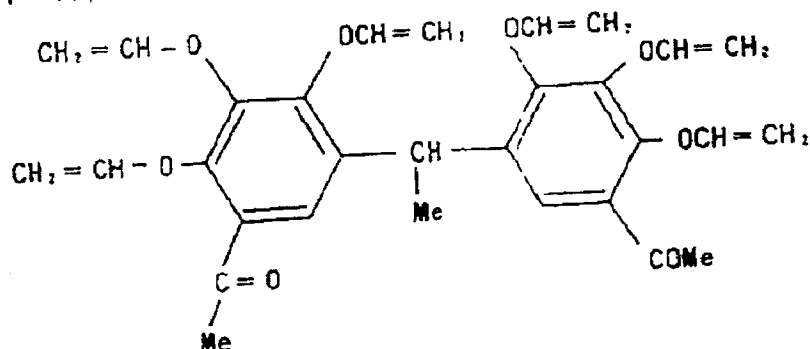
[0024]

[Formula 16]

(11-40)



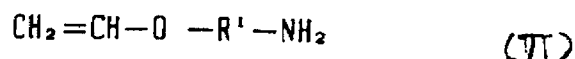
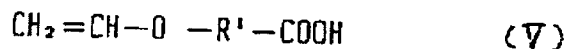
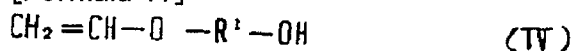
(11-41)



[0025] On the other hand, the compound shown by the general formula (III) (in the case of $B=CO-O-$) can be manufactured by the reaction of polyvalent carboxylic acid and alkyl halide vinyl ether. Although terephthalic-acid diethylene vinyl ether, phthalic-acid diethylene vinyl ether, isophthalic acid diethylene vinyl ether, phthalic-acid Zypro pyrene vinyl ether, terephthalic-acid Zypro pyrene vinyl ether, isophthalic acid Zypro pyrene vinyl ether, maleic-acid diethylene vinyl ether, fumaric-acid diethylene vinyl ether, itaconic-acid diethylene vinyl ether, etc. can be mentioned as an example, it is not limited to these. Furthermore, the vinyl ether radical content compound compounded by the reaction of the vinyl ether compound which has active hydrogen shown by the following general formula (IV), (V), or (VI) as a vinyl ether radical content compound suitably used in this invention, and the compound which has an isocyanate radical can be mentioned.

[0026]

[Formula 17]



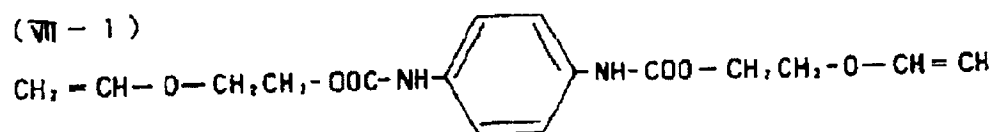
[0027] Here, it is R1. The straight chain of carbon numbers 1-10 or the alkylene group of branching is shown. As a compound containing an isocyanate radical, the compound of a publication can be used for a cross linking agent handbook (the TAISEI CORP. **, 1981 issue), for example. Specifically Triphenylmethane color triisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, Tolyene diisocyanate, 2, the dimer of 4-tolyene diisocyanate, Naphthalene -1, 5-diisocyanate, o-tolyene diisocyanate, Polyisocyanate molds, such as polymethylene polyphenyl isocyanate and hexamethylene diisocyanate, Polyisocyanate adduct molds, such as an adduct of tolylene diisocyanate, the adduct of trimethylol propane and hexamethylene diisocyanate, and water and an adduct of xylene diisocyanate and trimethylol propane, etc. can be mentioned.

[0028] The various compounds which have a vinyl ether radical in an end are made by making the above-mentioned isocyanate radical content compound and an active hydrogen content vinyl ether compound react. Although the examples of a compound with the vinyl ether radical used for this invention below are enumerated, the range of this invention is not limited to these.

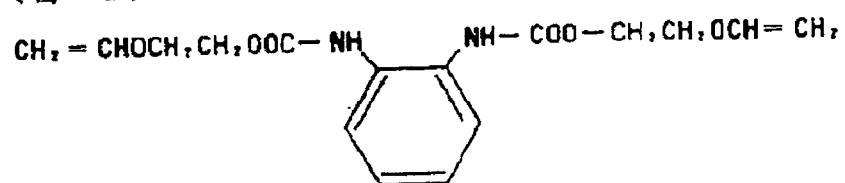
[0029]

[Formula 18]

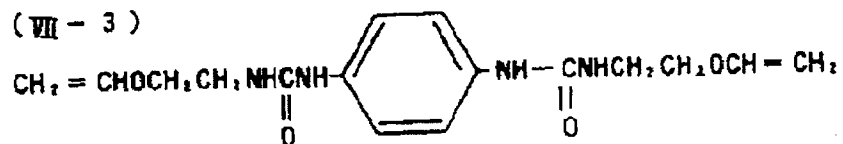
(VII - 1)



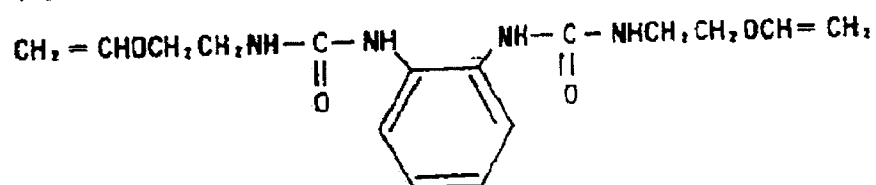
(VII - 2)



(VII - 3)



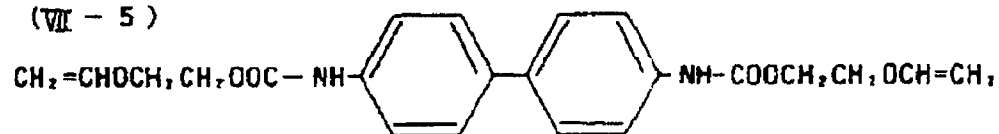
(VII - 4)



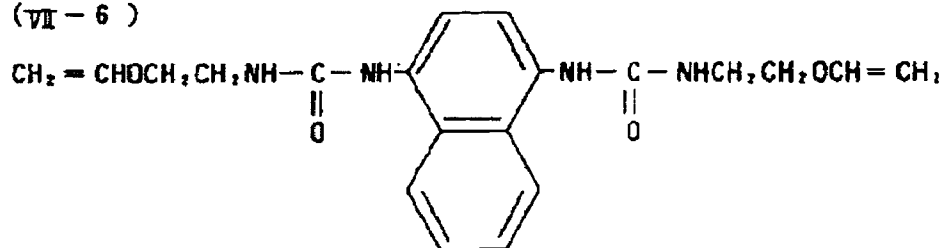
[0030]

[Formula 19]

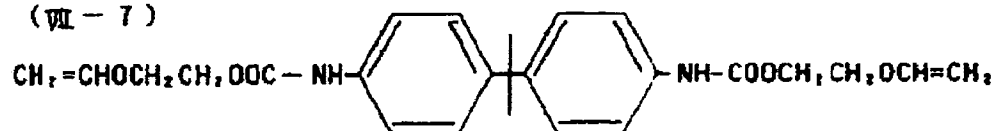
(VII - 5)



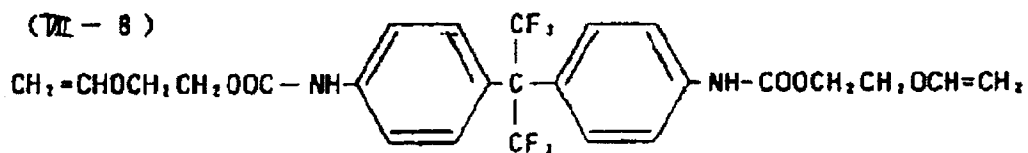
(VII - 6)



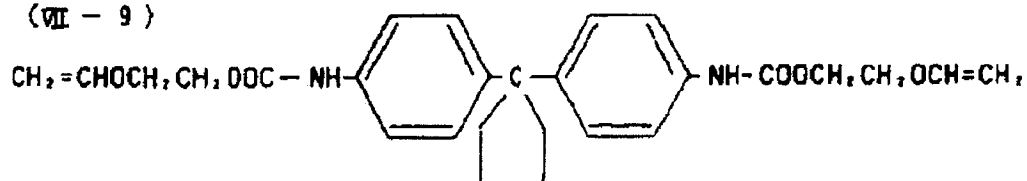
(VII - 7)



(VII - 8)



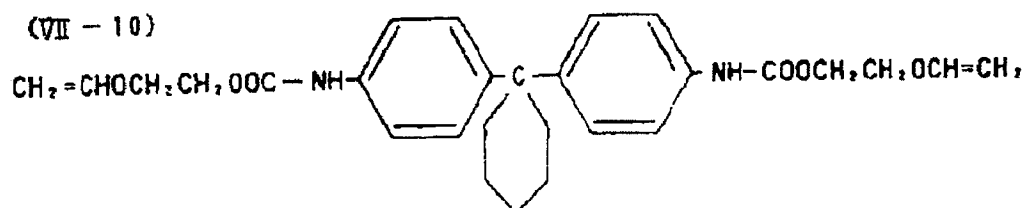
(VII - 9)



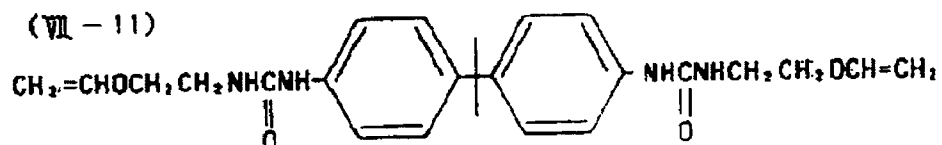
[0031]

[Formula 20]

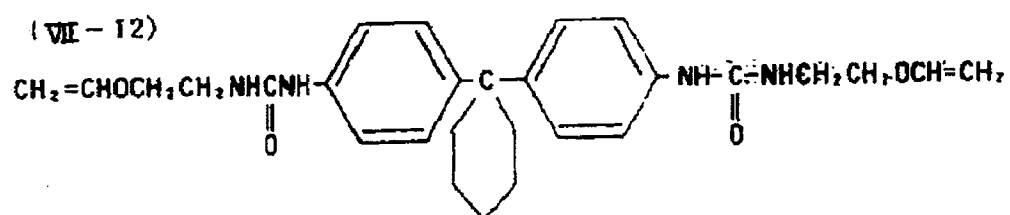
(VII - 10)



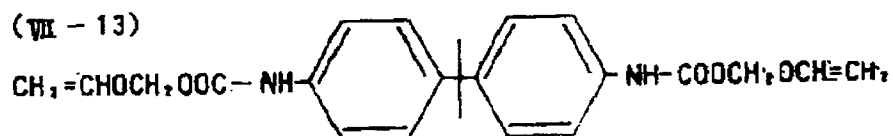
(VII - 11)



(VII - 12)



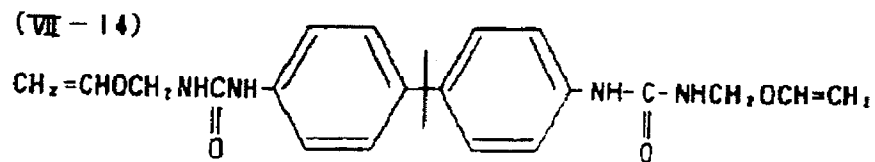
(VII - 13)



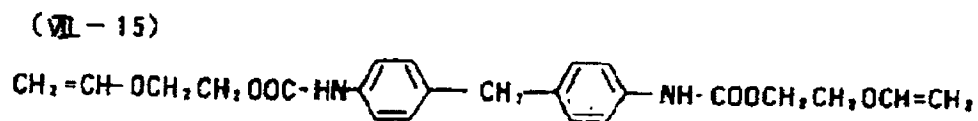
[0032]

[Formula 21]

(VII - 14)



(VI-15)



[0033] Although the compound containing at least two vinyl ether radicals described above is single and it can be used, you may use it as several sorts of mixture. Generally the addition of the compound containing the vinyl ether radical in a photosensitive constituent is 5 – 50% of the weight of the range preferably one to 80% of the weight to the total solids of a photosensitive constituent. The linear macromolecule (b) which has a part for acidity and the hydroxyl group which are used by this invention constructs a bridge thermally with the compound (a) which has at least two enol ether groups, and if the bridge formation section decomposes efficiently with an acid, it can be chosen and used for arbitration. Although the above-mentioned linear macromolecule is compoundable by the well-known method of generally obtaining a linear macromolecule, it can obtain by, for example, copolymerizing a part for acidity, the vinyl monomer which has a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, a phosphoric-acid radical, a sulfonamide radical, etc. preferably, and the vinyl monomer which has a hydroxyl group. Copolymerization of the vinyl monomer of further others may be carried out if needed. As a vinyl monomer containing a part for acidity, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, p-vinyl benzoic acid, p-vinylbenzene sulfonic acid, p-vinyl cinnamic acid, the maleic-acid monomethyl ether, the maleic-acid monoethyl ether, etc. are mentioned, for example.

[0034] As a vinyl monomer containing a hydroxyl group, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, p-2-hydroxyethyl styrene, N-(2-hydroxyethyl) maleimide, p-hydroxystyrene, N-(4-hydroxyphenyl) methacrylamide, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned monomer and other copolymerizable monomers For example, acrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, methyl acrylate, Ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Butyl methacrylate, styrene, benzyl acrylate, benzyl methacrylate, Vinyl benzoate, a vinyl chloride, vinylidene chloride, vinyl acetate, N-(4-sulfamoyl phenyl) methacrylamide, N-phenyl phosphonyl methacrylamide, a butadiene, a chloroprene, IMEPUREN, etc. can be mentioned. As a desirable copolymerization ratio of the vinyl monomer containing a part for acidity, the vinyl monomer containing a hydroxyl group, and other copolymerizable monomers, it is weight % and is the range of 5-80:2-80:0-97.

[0035] Although these linear macromolecules are single and it can be used, you may use it as several sorts of mixture. Generally the addition of the linear macromolecule in a photosensitive constituent is 20 – 90% of the weight of the range preferably one to 95% of the weight to the total solids of a photosensitive constituent. the molecular

weight of a linear macromolecule -- general -- 1,000-1,000,000 -- desirable -- 1,500-200,000 it is . Moreover, although what has an acid component and a hydroxyl group in one linear-macromolecule chain as mentioned above is desirable as a linear macromolecule used for this invention, in a specific development solvent, it can also obtain in the mixture of the linear macromolecule which has an acid component for the same effectiveness, and the linear macromolecule which has a hydroxyl group. The compounds which generate an acid by the well-known light currently used for the photoinitiator of optical cationic polymerization, the photoinitiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or a micro resist as a compound which decomposes by the exposure of the activity beam of light or radiation used by this invention, and generates an acid, and those mixture can be used choosing them suitably.

[0036] For example S.I.Schlesinger, *Photogr.Sci.Eng.*, 18, and 387 (1974), T.S.Bal et al, *Polymer*, 21, and 423 (1980) etc. -- the diazonium salt of a publication -- U.S. Pat. No. 4,069,055 -- said -- 4,069,056 A number and ** the specification of Re No. 27,992 -- Ammonium salt given in the specification of Japanese Patent Application No. No. 140140 [three to] etc., D.C.Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984), C.S.Wen et al, *Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA*, p478 Tokyo, and Oct (1988), U.S. Pat. No. 4,069,055 -- said -- 4,069,056 phosphonium salt given in specifications, such as a number, -- J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977), *Chem.& Eng.News*, Nov.28, and p31 (1988), Europe patent 104,143rd a number and U.S. Pat. No. 339,049 -- said -- the 410,201st a number -- Iodonium salt given in a specification or an official report of JP,2-150848,A and JP,2-296514,A etc., J.V.Crivello et al, *Polymer J.* 17, and 73 (1985), J.V.Crivello et al, *J.Org.Chem.*, 43, and 3055 (1978), W.R.Watt et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 22, and 1789 (1984), J.V.Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, and 279 (1985), J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, and 14 (5) 1141 (1981), J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17, and 2877 (1979), Europe patent 370,693rd Number, said -- 3,902,114 a number -- said -- 233,567 a number -- said -- 297,443 a number -- said -- 297,442 a number and U.S. Pat. No. 4,933,377 -- said -- No. 161,811 -- said -- 410,201 a number -- said -- 339,049 a number -- said -- 4,760,013 a number -- said -- 4,734,444 a number -- said -- 2,833,827 A number and Germany patent 2,904,626th a number -- said -- 3,604,580 a number -- said -- 3,604,581 Sulfonium salt given in a specification or an official report of a number etc., and [0037] J. V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977), J.V.Crivello et al, *J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed.*, 17, and 1047 (1979) etc. -- the seleno NIUMU salt of a publication -- Onium salt, such as arsonium salt given (1988) in C.S.Wen et al,

Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478Tokyo, Oct, etc., U.S. Pat. No. 3,905,815, JP,46-4605,B, JP,48-36281,A, JP,55-32070,A, JP,60-239736,A, JP,61-169835,A, JP,61-169837,A, JP,62-58241,A, JP,62-212401,A, An organic halogenated compound given in a specification or an official report of JP,63-70243,A and JP,63-298339,A etc., K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13 (4), 26 (1986), T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, and 3007 (1980), D.Astruc, Acc.Chem.Res., 19 (12), An organic metal / organic halogenide given in 377 (1996), JP,2-161445,A, etc., S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, and 753 (1987), E.Reichmanis et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 23, and 1 (1985), Q.Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B.Amit et al, and Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973).

[0038] D. H.R.Barton et al, J.Chem Soc., and 3571 (1965), P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Perkin I, and 1695 (1975), M.Rudinstein et al and TetrahedronLett., (17), 1445 (1975), J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, and 7170 (1988), S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, and 2001 (1988), P.M.Collinset al, J.Chem.Soc., Chem.Comm., and 532 (1972), S.Hayase et al, Macromolecules, 18, and 1799 (1985), E.Reichmanis et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci.Technol., 130 (6), F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, and 2001 (1988), the Europe patent 0290th and No. 750 -- said -- 046 and 083 a number -- said -- 156 and 535 a number -- said -- 271,851 a number -- said -- 0,388,343 a number and U.S. Pat. No. 3,901,710 -- said -- 4,181,531 the photo-oxide generating agent which has o-nitrobenzyl mold protective group of a publication in a specification or an official report of a number, JP,60-198538,A, and JP,53-133022,A etc. -- M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 38 (8), G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13 (4), W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3), the Europe patent 0199th and No. 672 -- said -- 84515 a number -- said -- 199 and 672 a number -- said -- 044 and 115 a number -- said -- No. 0101 or 122 and U.S. Pat. No. 4,618,564 -- said -- 4,371,605 a number -- said -- 4,431,774 a number and JP,64-18143,A -- A disulfon compound given in the compound which photodissociates and generates a sulfonic acid and JP,61-166544,A which are represented by imino sulfonate given in JP,2-245756,A, the official report of Japanese Patent Application No. No. 140109 [three to], or a specification etc. can be mentioned.

[0039] Moreover, the radical which generates an acid by such light or the compound which introduced the compound into the principal chain or side chain of a polymer, For example, M.E.Woodhouse et al, J.Am.Chem.Soc., 104, and 5586 (1982), S.P.Pappas et al, J.Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986), S.Kondo et al.Makromol.Chem., Rapid Commun.,

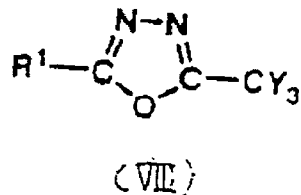
and 9,625 (1988), Y.Yamada et al, Makromol.Chem., 152, 153, and 163 (1972), J.V.Crivello et al.J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, and 3845 (1979), U.S. Pat. No. 3,849,137 and Germany patent 3,914,407th, JP,63-26653,A, JP,55-164824,A, JP,62-69263,A, The compound of a publication can be used for a specification or an official report of JP,63-1460387,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, and JP,63-146029,A etc.

[0040] Furthermore, V.N.R.Pillai and Synthesis, (1), 1 (1980), A.Abad et al, and Tetrahedr on Lett., (47) 4555 (1971), D.H.R.Barton et al and J.Chem.Soc., (C), 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, and Europe patent 126,712nd The compound which generates an acid by the light of a publication can also be used for a number etc. In the compound which decomposes by the exposure of the above-mentioned activity beam of light or a radiation, and generates an acid, especially the thing used effectively is explained below.

(1) The following general formula which the trihalomethyl group permuted (VIII) The oxazole derivative or the following general formula (IX) expressed S-triazine derivative expressed.

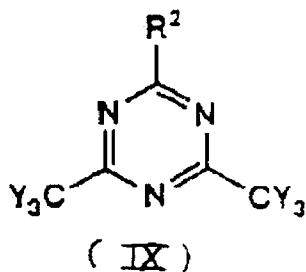
[0041]

[Formula 22]



[0042]

[Formula 23]

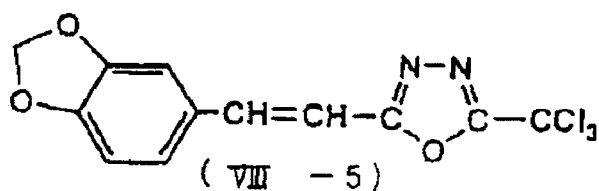
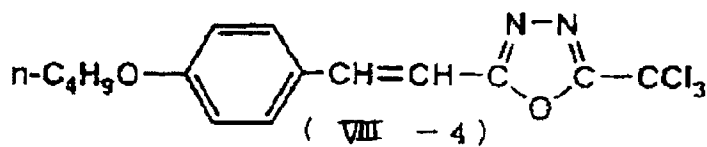
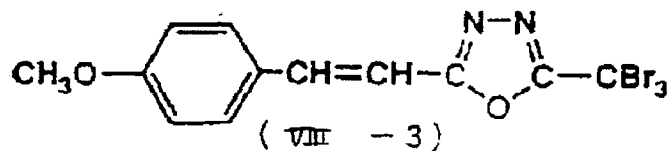
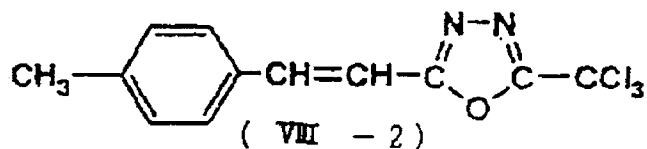
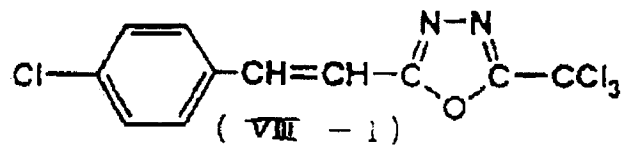


[0043] The inside of a formula, and R1 It is the aryl group or alkenyl radical which is not permuted [a permutation or], and R2 is the aryl group which is not permuted [a permutation or], an alkenyl radical, an alkyl group, or -CY3. It expresses. Y shows a

chlorine atom or a bromine atom. The above-mentioned oxazole derivative (VIII) And S-triazine derivative (IX) As an example, although following VIII-1-8 and compound IX-1-10 can be mentioned, it is not limited to this.

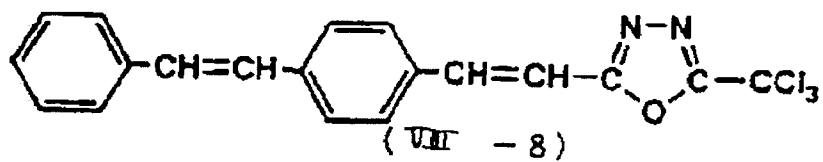
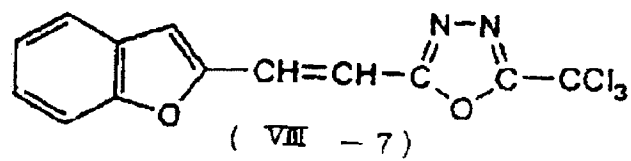
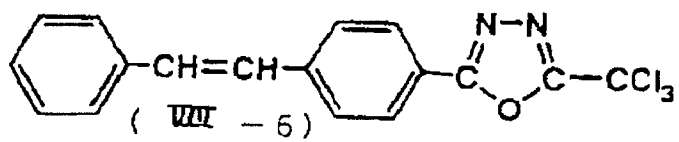
[0044]

[Formula 24]



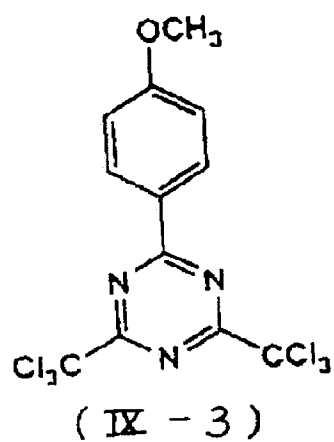
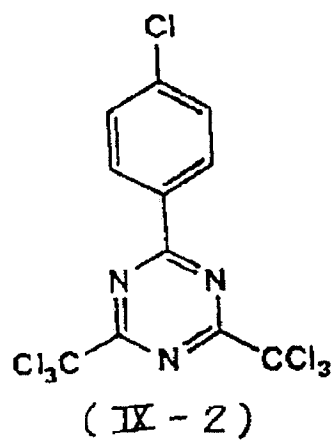
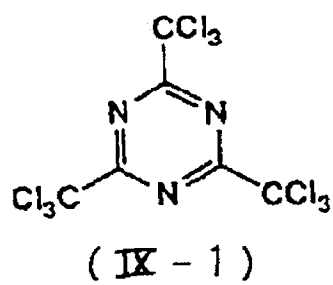
[0045]

[Formula 25]



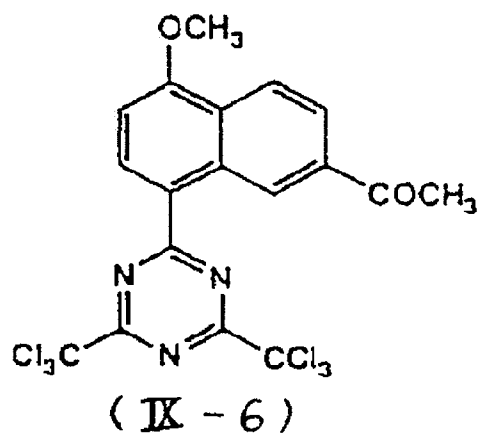
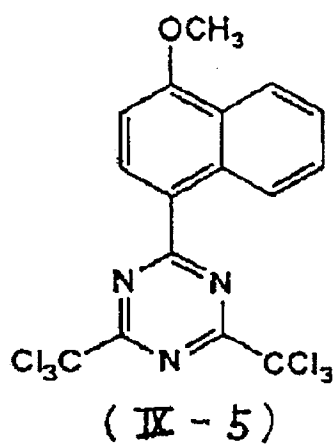
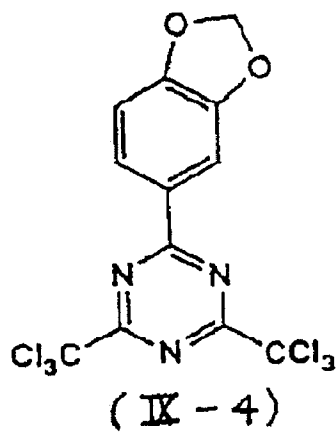
[0046]

[Formula 26]



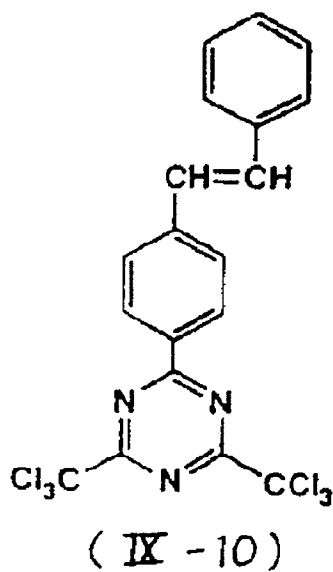
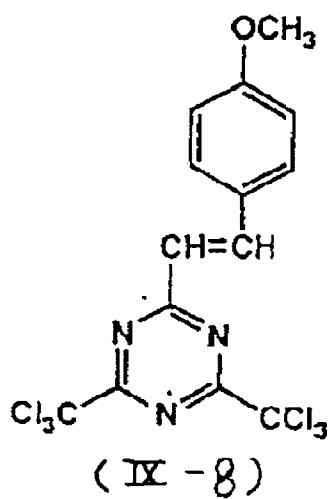
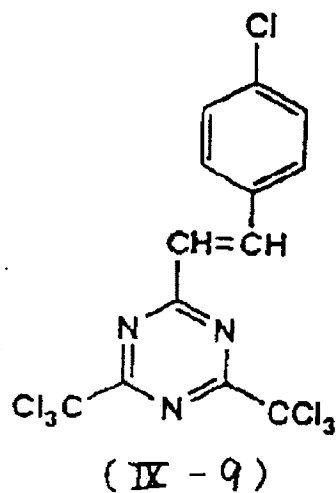
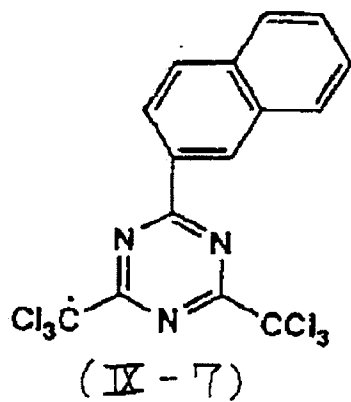
[0047]

[Formula 27]



[0048]

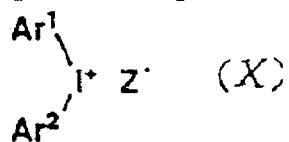
[Formula 28]



[0049] (2) Sulfonium salt expressed with the iodonium salt or the following general formula (XI) expressed with the following general formula (X).

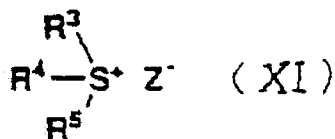
[0050]

[Formula 29]



[0051]

[Formula 30]

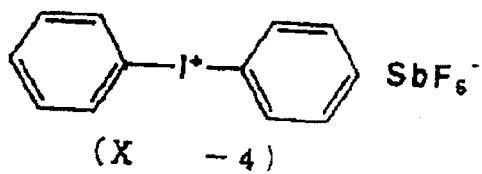
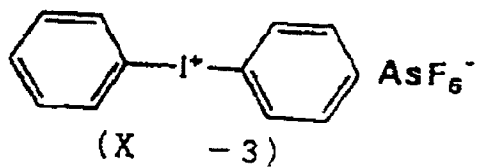
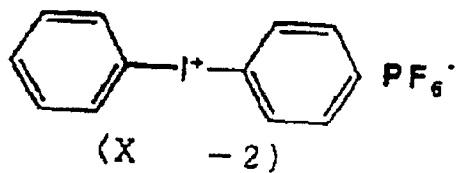
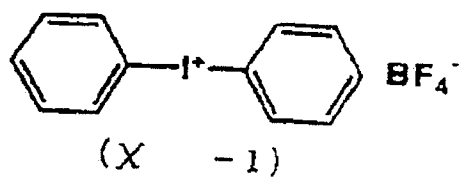


[0052] Ar1 and Ar2 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. As a desirable substituent, an alkyl group, a halo alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkoxy group, a nitro group, a carboxyl group, an alkoxy carbonyl group, a hydroxy group, a sulfhydryl group, and a halogen atom are mentioned. R3 and R4 And R5 The alkyl group or aryl group which is not permuted [a permutation or] is shown independently respectively. They are the aryl group of carbon numbers 6-14, the alkyl groups of carbon numbers 1-8, or those permutation derivatives preferably. A desirable substituent is the alkoxy group of carbon numbers 1-8, the alkyl group of carbon numbers 1-8, a nitro group, a carboxyl group, a hydroxy group, or a halogen atom to an aryl group, and are the alkoxy group of carbon 1-8, a carboxyl group, and an alkoxy carbonyl group to an alkyl group. Z- a **** anion -- being shown -- for example, -- Although condensation polykaryotic aromatic series sulfonic-acid anions, such as a BF4-, AsF6-, PF6-, SbF6-, SiF6-, ClO4-, CF3SO3-, BPh4-, and (Ph= phenyl) naphthalene-1-sulfonic-acid anion, an anthraquinone sulfonic-acid anion, a sulfonic group content color, etc. can be mentioned, it is not limited to these.

[0053] Moreover, R3 and R4 And R5 Ar1 and Ar2 may be combined with inner 2 lists through single bond or a substituent, respectively. The above-mentioned onium salt shown by the general formula (X) and (XI) is well-known. For example, J.W.Knapczyk et al, J.Am.Chem.Soc., 91, and 145 (1969), A.L.Maycok et al, J.Org.Chem., 35, and 2532 (1970), E.Goethas et al, Bull.Soc.Chem.Belg., 73, and 546 (1964), H.M.Leicester, J.Am.Chem.Soc., 51, and 3587 (1929), J.B.Crivello et al, J.Polym.Chem.Ed., 18, and 2677 (1980), U.S. Pat. No. 2,807,648 -- and -- said -- 4,247,473 It is compoundable by the approach of a publication in a specification or an official report of a number and JP,53-101,331,A etc. A general formula (X) and (XI) Although compound X-1-22 shown below and XI-1-34 are mentioned as an example of an onium compound, it is not limited to this.

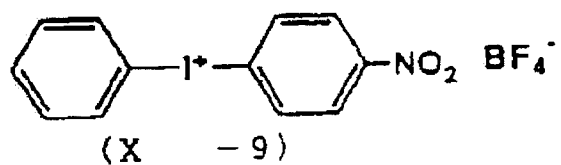
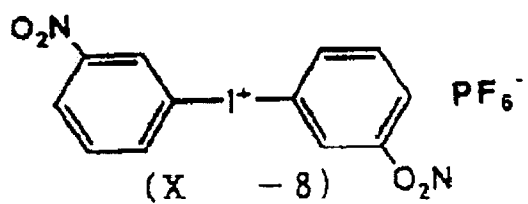
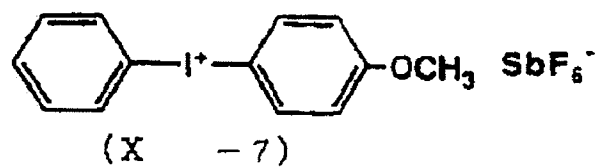
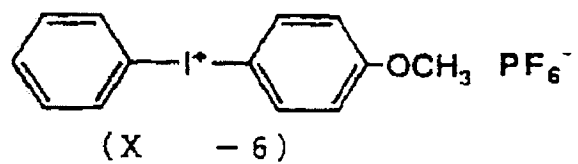
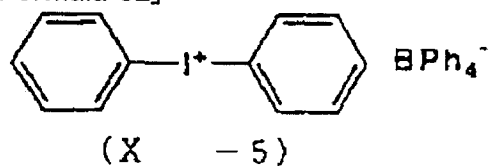
[0054]

[Formula 31]



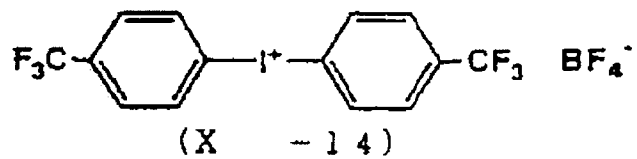
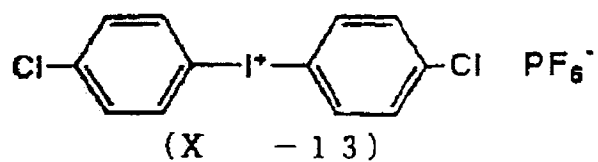
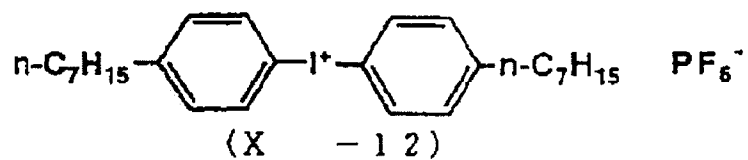
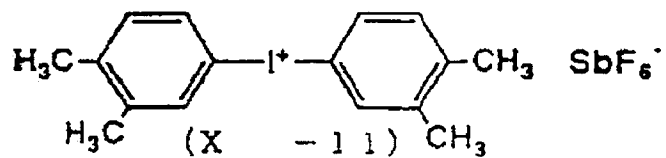
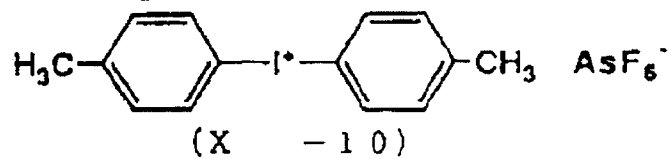
[0055]

[Formula 32]



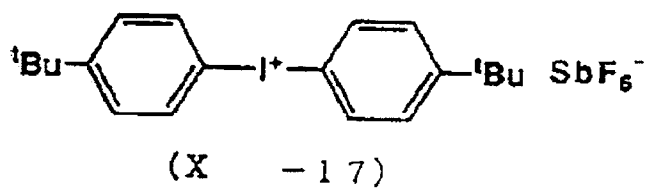
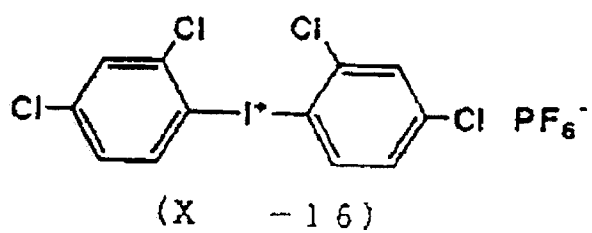
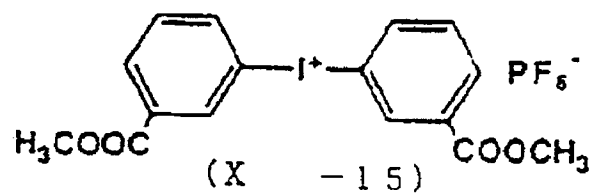
[0056]

[Formula 33]



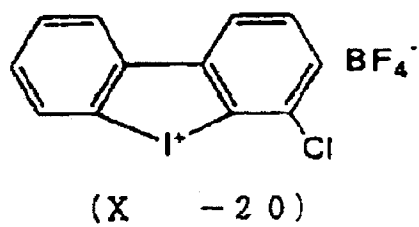
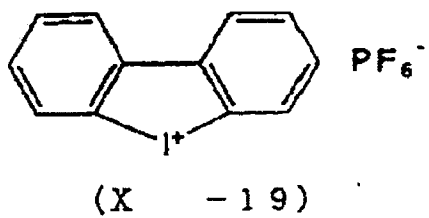
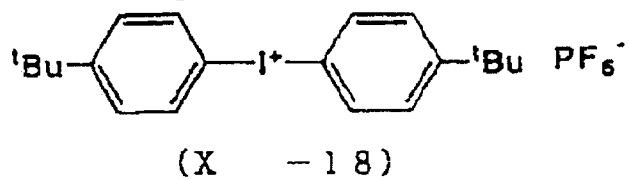
[0057]

[Formula 34]



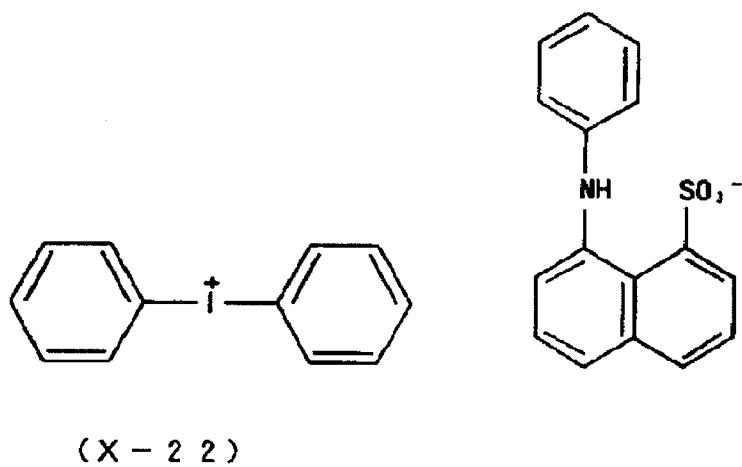
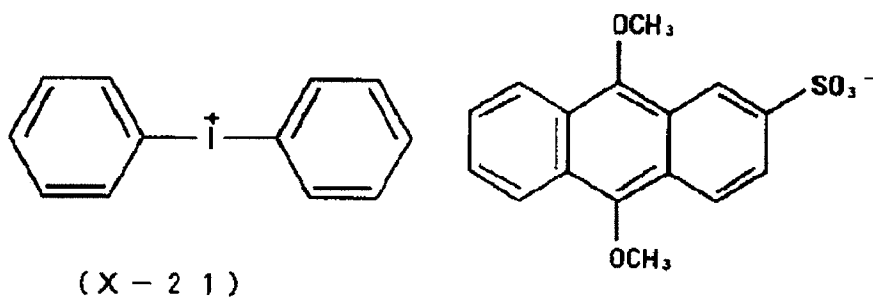
[0058]

[Formula 35]



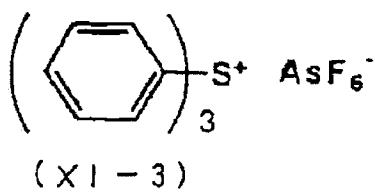
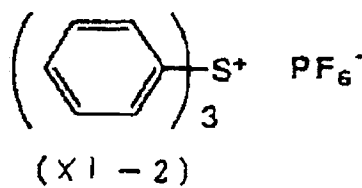
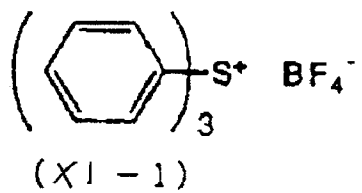
[0059]

[Formula 36]



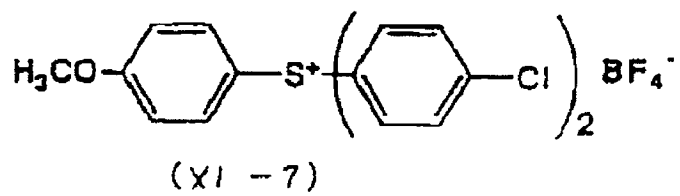
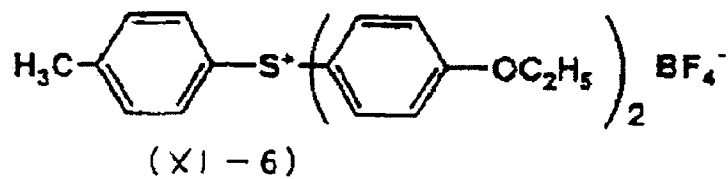
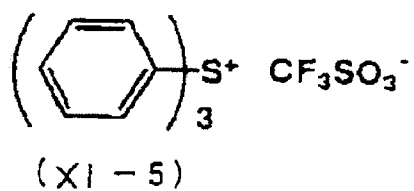
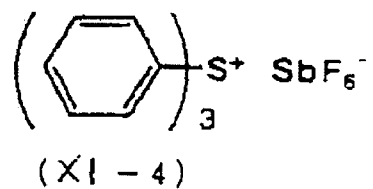
[0060]

[Formula 37]



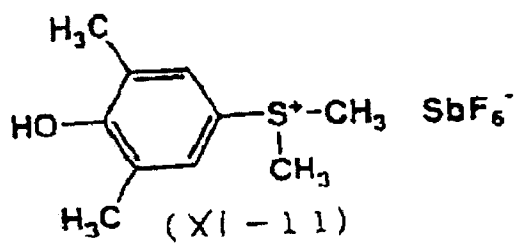
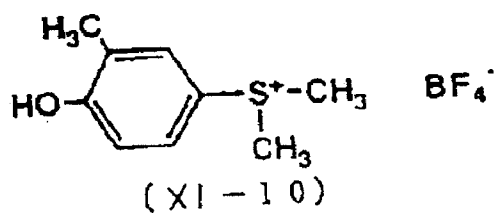
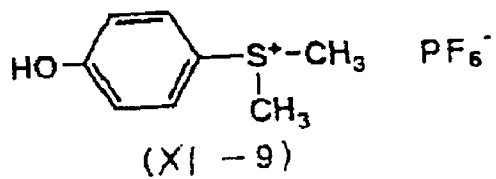
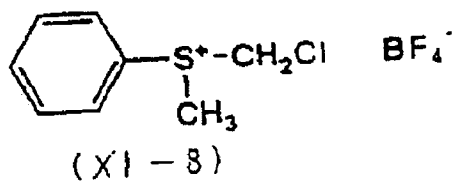
[0061]

[Formula 38]



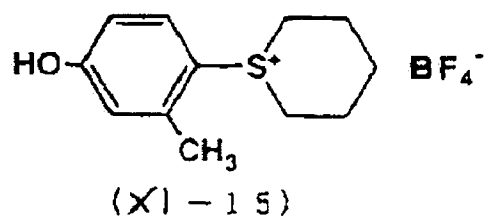
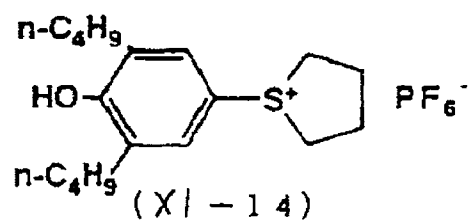
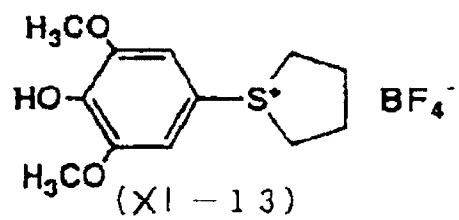
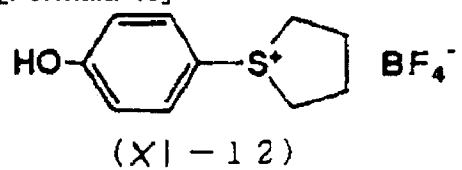
[0062]

[Formula 39]



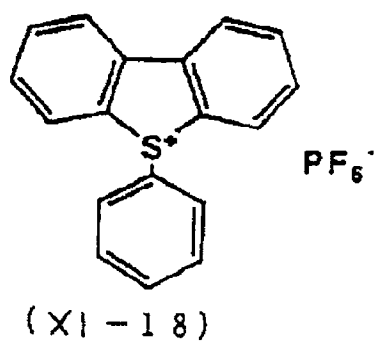
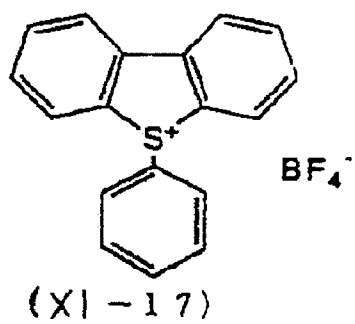
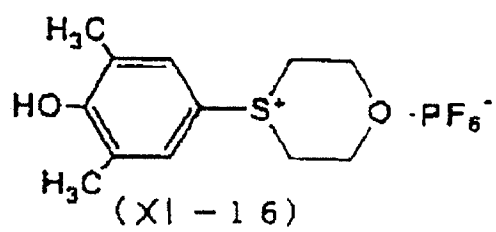
[0063]

[Formula 40]



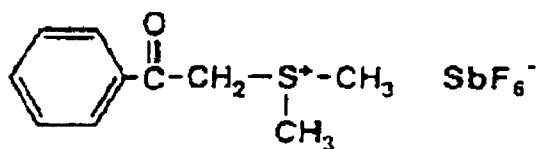
[0064]

[Formula 41]

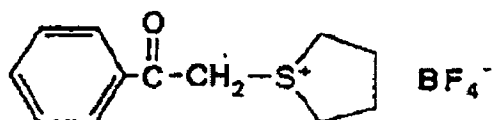


[0065]

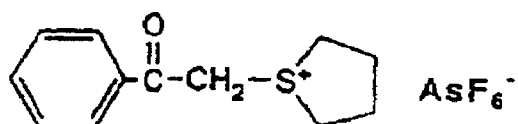
[Formula 42]



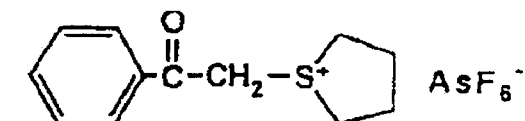
(X1-19)



(X1-20)



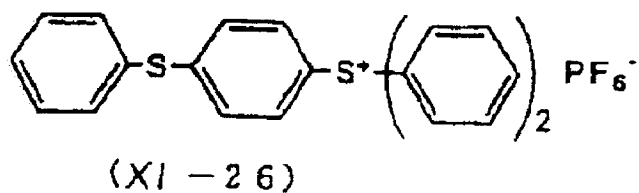
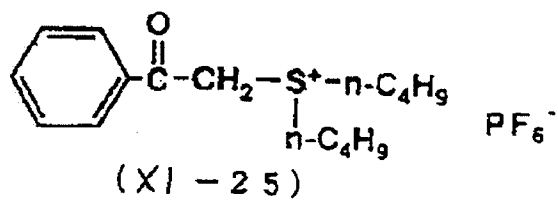
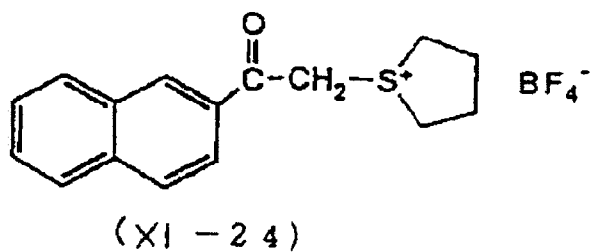
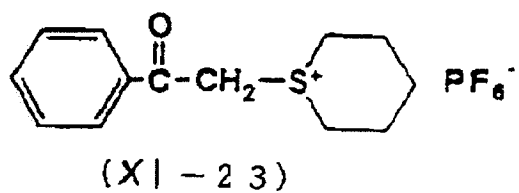
(X1-21)



(X1-22)

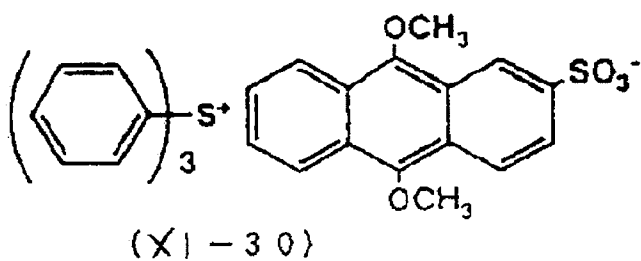
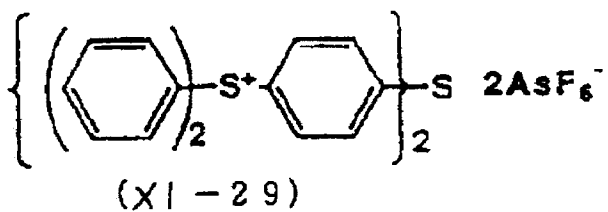
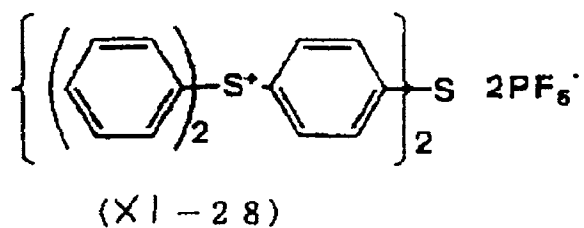
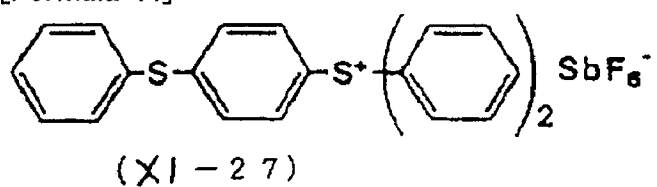
[0066]

[Formula 43]



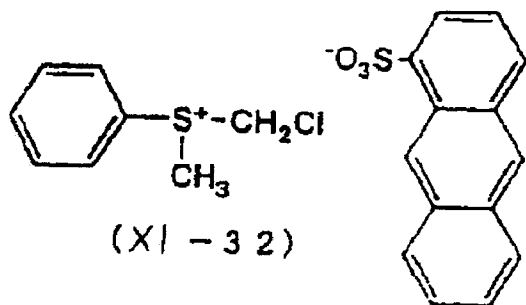
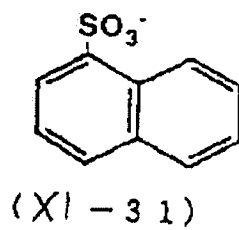
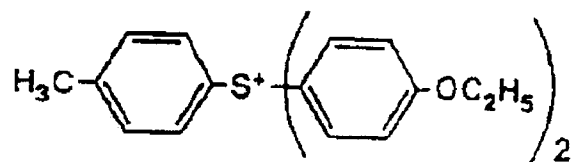
[0067]

[Formula 44]



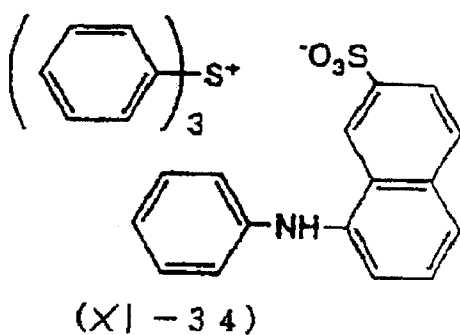
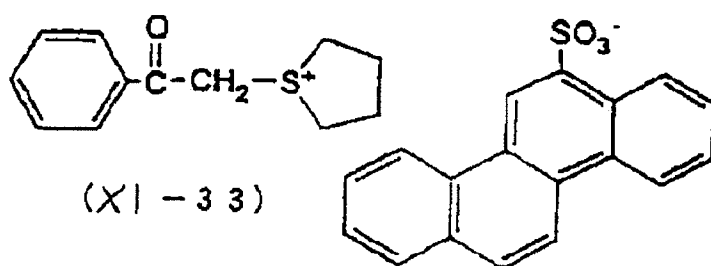
[0068]

[Formula 45]



[0069]

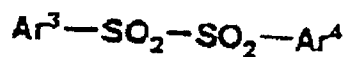
[Formula 46]



[0070] (3) The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or the following general formula (XIII) expressed with the following general formula (XII).

[0071]

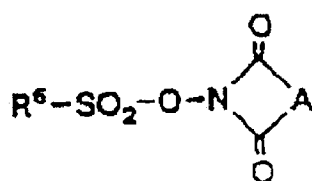
[Formula 47]



(XII)

[0072]

[Formula 48]

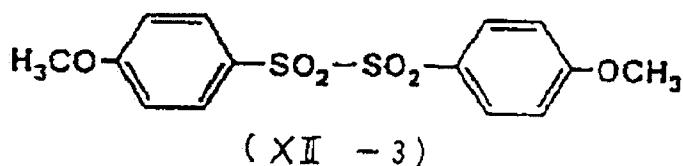
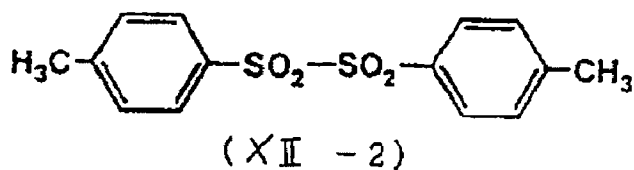
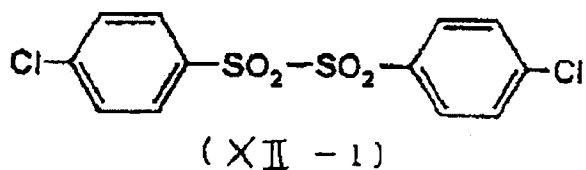


(XIII)

[0073] Ar3 and Ar4 show respectively the aryl group which is not permuted [a permutation or] independently among a formula. R6 The alkyl group or aryl group which is not permuted [a permutation or] is expressed. A shows the alkylene group which is not permuted [a permutation or], an ARUKENIRUN radical, or an arylene radical. a general formula (XII) — and (XIII) Although compound XII-1-12 shown below and XIII-1-12 are mentioned as an example of the compound shown, it is not limited to this.

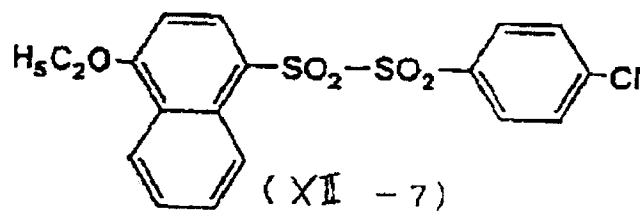
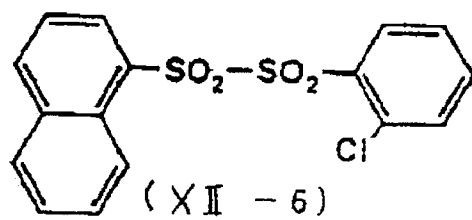
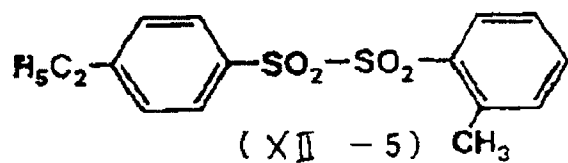
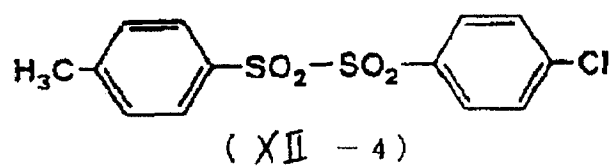
[0074]

[Formula 49]



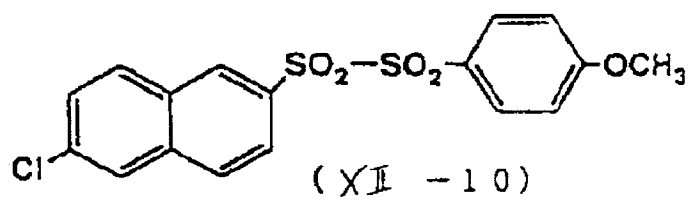
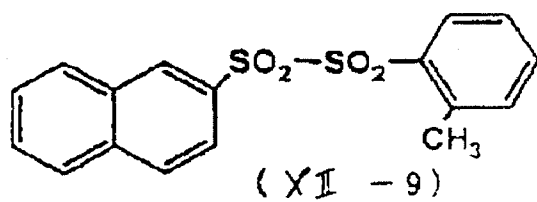
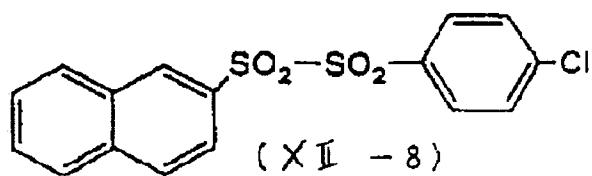
[0075]

[Formula 50]



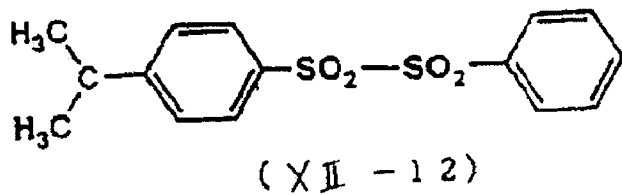
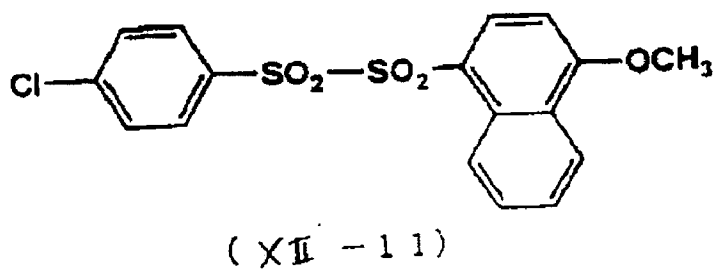
[0076]

[Formula 51]



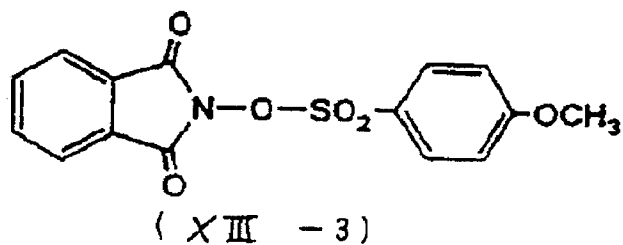
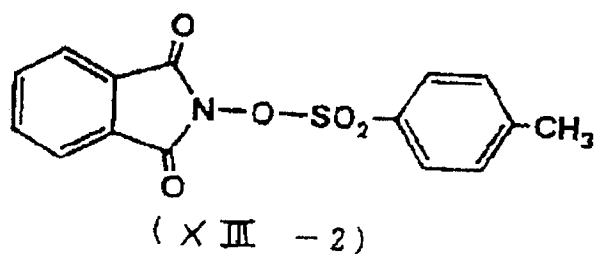
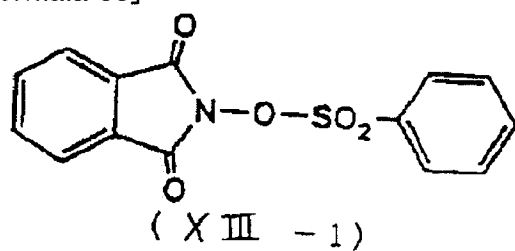
[0077]

[Formula 52]



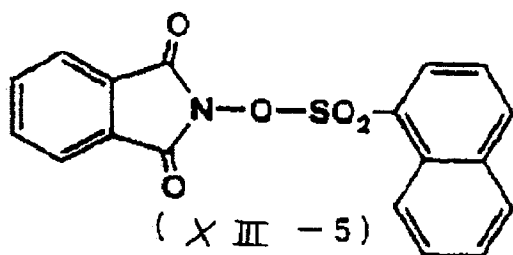
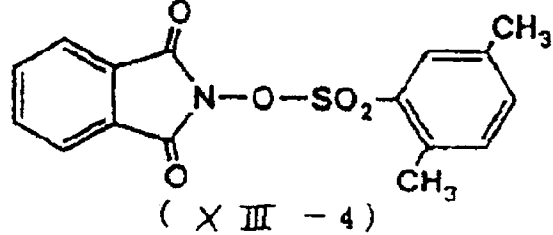
[0078]

[Formula 53]



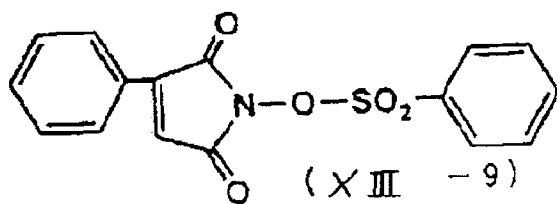
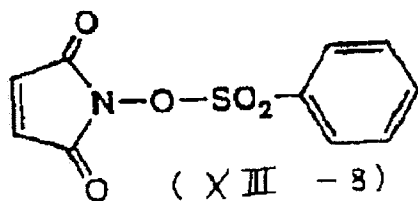
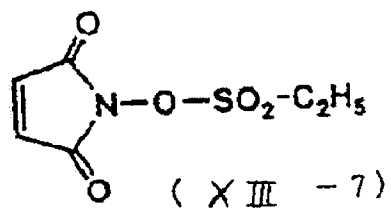
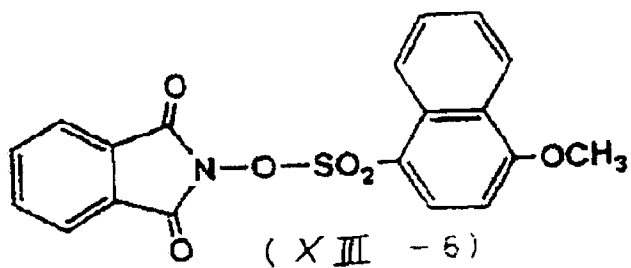
[0079]

[Formula 54]



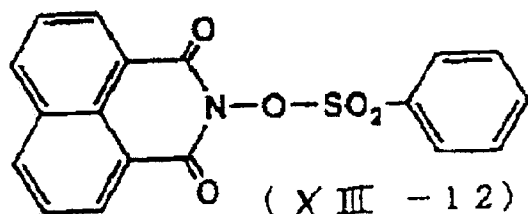
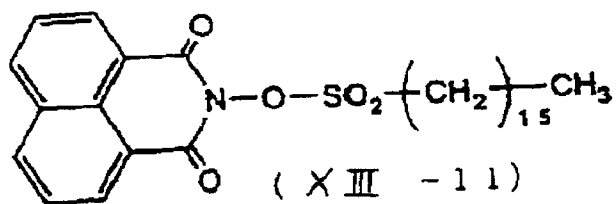
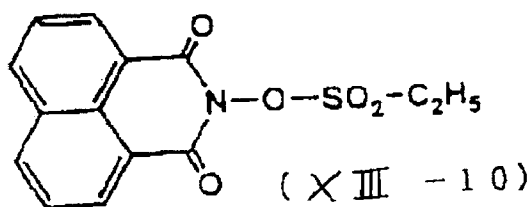
[0080]

[Formula 55]



[0081]

[Formula 56]



[0082] The addition of the compound which decomposes by the exposure of these activity beams of light or a radiation, and generates an acid is usually used in 0.001 - 40% of the weight of the range on the basis of the total solids of a photosensitive constituent, and is preferably used in 0.1 - 20% of the weight of the range.

[0083] Well-known various compounds can be used for the positive type photosensitivity constituent of this invention if needed for the compound (sensitizer) which increases the photo-oxide generating effectiveness of the compound which generates said acid, a color, a pigment, a plasticizer, and the purpose that adjusts the solubility to the alkali water solution of a positive type photosensitivity constituent further. As a sensitizer, although electron-donative compounds, such as a pyrene and perylene, or merocyanine coloring matter, cyanine dye, etc. can be used, it is not limited to these. The range of the rate of these sensitizers and said components (b) is 0.1 / 1 - 5/1 in 0.01 / 1 - 20/1, and a weight ratio preferably at a mole ratio. Moreover, although a color can be used for the positive type photosensitivity constituent of this

invention as a coloring agent, there is an oil color or basic dye as a suitable color. Specifically, oil yellow #101, oil yellow #130, oil pink #312, the oil green BG, oil blue BOS, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (above product made from Oriental Chemical industry), a crystal violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), rhodamine B (CI45170B), Malachite Green (CI42000), a methylene blue (CI52015), etc. can be mentioned.

[0084] These colors can be preferably added in a photosensitive constituent at 0.1 - 3% of the weight of a rate 0.01 to 10% of the weight to the total solids of a photosensitive constituent. Moreover, the filler of a cyclic anhydride and others etc. can be added as a compound which adjusts the solubility to the alkali water solution of the positive type photosensitivity constituent of this invention. There are phthalic anhydride [which is indicated by the U.S. Pat. No. 4,115,128 specification as a cyclic anhydride], tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, 3, and 6- and oxy--tetrahydro phthalic anhydride, tetra-chloro phthalic anhydride, a maleic anhydride, a chloro maleic anhydride, alpha-phenyl maleic anhydride, a succinic anhydride, pyromellitic acid, etc. Sensibility can be raised to a maximum of 3 about times by making these cyclic anhydrides contain one to 15% of the weight to the total solids of a photosensitive constituent preferably. It is the purpose which takes out the soluble difference of the exposure section and an unexposed part. Furthermore, for example, JP,62-27829,A, JP,63-250642,A, JP,63-139343,A, Japanese Patent Application No. No. 177031 [two to], Japanese Patent Application No. No. 1381150 [two to], Japanese Patent Application No. No. 181151 [two to], Japanese Patent Application No. No. 45439 [59 to], JP,63-139343,A, JP,48-39003,A, JP,51-120714,A, An official report or specifications, such as JP,53-133429,A, JP,55-126236,A, JP,1-106038,A, and JP,64-57258,A, hydrolyze with the acid of a publication, and the compound used as alkali soluble can be used.

[0085] The positive type photosensitivity constituent of this invention is melted to the solvent which dissolves each above-mentioned component, when using it as an ingredient for the lithography versions, and it is applied on a base material. Moreover, it is used as objects for resist ingredients, such as a semi-conductor, dissolving in a solvent. As a solvent used here, ethylene dichloride, a cyclohexanone, A methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy-2-propanol, ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, Dimethoxyethane, methyl lactate, ethyl lactate, N,N-dimethylacetamide, there are N,N-dimethylformamide, tetramethyl urea, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, gamma-butyl lactone, toluene,

ethyl acetate, dioxane, etc., and independent in these solvents -- or it is mixed and used. The concentration of the above-mentioned component in a solvent (total solids containing an additive) is 2 – 50 % of the weight preferably. Speaking of 0.5 – 3.0 g/m² and a photoresist, generally, 0.1 – 3.0 g/m² is moreover, desirable [generally], for example speaking of the photosensitive lithography version, although coverage changes with applications when using it, applying as solid content as solid content. Although photosensitivity becomes size as coverage decreases, the coat property of a film falls.

[0086] When manufacturing the lithography version using the positive type photosensitivity constituent of this invention, as the base material for example, paper and plastics (for example, polyethylene and polypropylene --) The paper which polystyrene etc. laminated, for example, aluminum, (an aluminium alloy is also included) Metal plates, for example, diacetyl cellulose, such as zinc and copper, a cellulose triacetate, Cellulose propionate, a butanoic acid cellulose, a cellulose acetate butyrate, a cellulose nitrate, Polyethylene terephthalate, polyethylene, polystyrene, polypropylene, The film of plastics, such as a polycarbonate and a polyvinyl acetal, the paper in which the metal like the above was laminated or vapor-deposited, or plastic film is contained. Among these base materials, the aluminum plate is remarkably stable in dimension, and especially since it is moreover cheap, it is desirable. Furthermore, the complex sheet with which the aluminium sheet was combined on a polyethylene terephthalate film which is being described at JP,48-18327,B is also desirable. The brush graining which carries out nylon brush surface roughening of the front face of an aluminum plate while pouring out the slurry of wye YABURASHIN graining and a polish particle, The mechanical approaches, such as ball graining, graining by liquid honing, and buff graining, HF, and AlCl₃ and HCl Chemical graining made into etchant, After graining a front face by the compound graining performed by compounding the electrolysis graining which uses a nitric acid or a hydrochloric acid as the electrolytic solution, and these surface roughening methods, What etching processing was carried out with an acid or alkali if needed, anodized in a direct current or AC power supply succeedingly in a sulfuric acid, a phosphoric acid, a chromic acid, sulfamic acid, or these mixed acids, and prepared the firm passive state coat in the aluminum front face is desirable. Moreover, what performed sealing is desirable after graining processing and anodic oxidation. This sealing is performed in the immersion list to hydrothermal solution including hot water and mineral salt, or organic salt by the steam bath etc.

[0087] Although hydrophilization of the aluminum front face is carried out by the passive state coat itself [such] furthermore, the silicate processing (a specific

silicate --) indicated by the U.S. Pat. No. 2,714,066 specification and the U.S. Pat. No. 3,181,461 specification if needed A potassium silicate, the fluoride zirconic acid potassium processing indicated by the U.S. Pat. No. 2,946,638 specification, The phospho MORIBU date processing indicated by the U.S. Pat. No. 3,201,247 specification, The alkyl titanate processing indicated by the British JP,1,108,559,B specification, Germany patent 1,091,443rd Polyacrylic acid processing indicated by the number specification, Germany patent 1,134,093rd A number specification and British patent 1,230,447th Polyvinyl phosphonic acid processing indicated by the number specification, The phosphonic acid processing indicated by JP,44-6409,B, the phytic acid processing indicated by the U.S. Pat. No. 3,307,951 specification, At ** to the complex of the hydrophilic organic high molecular compound indicated by each official report of JP,58-16893,A or JP,58-16291,A, and a divalent metal ion Undercoat processing, Especially the thing that performed hydrophilization processing by the undercoat of the water-soluble polymer which has the sulfonic group indicated by JP,59-101651,A is desirable. As other hydrophilization arts, the silicate electrodeposition indicated by the U.S. Pat. No. 3,658,662 specification can be mentioned.

[0088] The positive type photosensitivity constituent of this invention is applied on the above-mentioned base material by the well-known spreading technique. As an example of the above-mentioned spreading technique, the rotation applying method, the wire bar applying method, the DIP applying method, the Ayr knife applying method, a roll coating method, the blade applying method, the curtain applying method, a spray coating cloth method, etc. can be mentioned. The layer of the positive type photosensitivity constituent applied as mentioned above is dried for [30 seconds -] 10 minutes using hot air drying equipment, a ultrared ray dryer, etc. at 40-150 degrees C. The approach of applying heat after the approach bridge formation with a component (a) and a component (b) applies heat at the time of spreading of a photosensitive constituent and desiccation, or spreading desiccation etc. is mentioned. Heating is 80 degrees C or more still more preferably, and is performed 2 minutes or more preferably 30 seconds or more 60 degrees C or more. When using the positive type photosensitivity constituent of this invention as a photoresist, the substrate of the various quality of the materials, such as a copper plate or a coppering plate, a silicon plate, a stainless plate, and a glass plate, can be used as a base material.

[0089] Image exposure and a development process are usually given to the photosensitive lithography version or a photoresist containing the positive type

photosensitivity constituent of this invention etc. As the light source of the activity beam of light used for image exposure, there are a mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, a chemical lamp, a carbon arc lamp, etc., for example. As a radiation, there are an electron ray, an X-ray, an ion beam, far ultraviolet rays, etc. As the light source for photoresists, g line, i line, and Deep-UV light are used preferably. Moreover, the scan exposure by the high density energy beam (a laser beam or electron ray) can also be used for this invention. As such a laser beam, a helium neon laser, an argon laser, krypton ion laser, a helium cadmium laser, a KrF excimer laser, etc. are mentioned. As a developer used for the development of the positive type photosensitivity constituent of this invention, the water solution of inorganic alkali chemicals, such as a specific silicate, a potassium silicate, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, the third sodium phosphate, sodium diphosphate, the third ammonium phosphate, dibasic calcium phosphate, specific metasilicate, sodium bicarbonate, and aqueous ammonia, and organic alkali chemicals, such as a tetra-alkylammonium hydride, is suitable, and 0.1 to 10% of the weight, those concentration is added so that it may become 0.5 – 5% of the weight preferably. Moreover, organic solvents, such as a surfactant and alcohol, can also be added to this alkaline water solution if needed.

[0090]

[Effect of the Invention] The positive type photosensitivity constituent of this invention has high photosensitivity, and use of a wide range wavelength light is possible for it.

[0091]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, thereby, the contents of this invention are not limited.

After having been immersed in 10% water solution of the sodium tertiary phosphate which kept 2S aluminum plate with examples 1–24, an example [of a comparison / 1] – a 3 thickness of 0.24mm at 80 degrees C for 3 minutes, degreasing and graining with a nylon brush, it etched for about 10 minutes by the sodium aluminate, and 3% water solution of sodium hydrogensulfates performed the desmut treatment. It is this aluminum plate in 20% sulfuric acid Current density 2 A/dm² It set and anodic oxidation was performed for 2 minutes. 27 kinds of sensitization [liquid A]–1–[A]–24 and [A']–1–[A']–3 were prepared using the compound shown in the next following table 1 as the following formula. It applied on the aluminum plate which anodized this sensitization liquid, it dried for 10 minutes at 100 degrees C, and each photosensitive lithography version was created. All the coverage at this time was adjusted so that it

might become 1.7 g/m² with dry weight.

The linear macromolecule of the sensitization liquid formula [A] table 1 The vinyl ether compound of the 2.0g table 1 The photo-oxide generating agent of the 0.4g table 1 0.1g dioxane 50.0g methanol In order to check bridge formation of the sensitization layer by the heat at the time of 15.0g desiccation, after being immersed in the solvent shown in Table 2 for 5 minutes and rinsing the obtained photosensitive lithography version, the dissolution condition of a paint film was observed. The result is shown in Table 2. O The dissolution and ** express the dissolution (film decrease) and x expresses non-** in part. Next, the gray scale of the concentration difference 0.15 were stuck on the sensitization layer of the obtained photosensitive lithography version, and the 2kW high pressure mercury vapor lamp performed exposure for 20 seconds from the distance of 50cm. The developer undiluted solution of the following presentations after heating the exposed photosensitive lithography version at 120 degrees C for 5 minutes (Y) : Water 80g triethanolamine 3gt(s)-butyl naphthalene sulfonic-acid sodium 8g benzyl alcohol When it was immersed for 60 seconds and negatives were developed in 25 degrees C in the 9g two-fold-serial-dilution water solution, as for all the photosensitive constituents of this invention, the clear positive image was obtained. A result is shown in Table 3.

[0092]

[Table 1]

Table 1 Sensitization liquid Line ** Quantity Part Child BINIRUE Photo-oxide generating agent The Tell compound Example 1 [A] -1 A methacrylic acid / 2-hydroxy II-11 X-21 Ethyl methacrylate/meta Krill acid methyl =20/20/60 (% of the weight) molecular weight Mw=2.8 10,002 2 methacrylic acids / 2-hydroxy II-11 X-21 Ethyl methacrylate/meta Krill acid methyl =30/10/60 (% of the weight), molecular weight Mw= 29,000 3 3 A methacrylic acid / 2-hydroxy II-11 X-21 Ethyl methacrylate / methyl-methacrylate =35/5/60 (% of the weight) Molecular weight Mw = [27,004] 4 An acrylic acid / 2-hydrionalium KISHIE II-11 X-21 Benzo[chill methacrylate /] RUMETA chestnut rate =20/20/60 (% of the weight) molecular weight Mw= 32,000 5 5 An acrylic acid / 2-hydrionalium KISHIE II-11 X-21 Benzo[chill methacrylate /] RUMETA chestnut rate =30/10/60 (% of the weight) molecular weight Mw= 29,000 6 6 An acrylic acid / 2-hydrionalium KISHIE II-11 X-21 Chill methacrylate / benzyl methacrylate =35/5/60 (% of the weight), molecular weight Mw= 35,000 7 7 A methacrylic acid / 2-hydroxy II-11 X-21 Ethyl methacrylate/Ben JIRUMETA chestnut rate =20/20/60 (% of the weight) molecular weight Mw= 42,000 8 8 itaconic acids /p - (2-hydrionalium KISHIE) [II-11 X-21] Chill styrene / methyl-acrylate

=15/20/65 (% of the weight), Molecular weight Mw= 42,000 9 9 A maleic acid / p-hydronalium KISHISUCHI II-11 X-21 Wren / ethyl-acrylate = 15/50/35 (% of the weight), molecular weight Mw = 32,000 10 10 Acrylic resin "[KARUBO set XL II-11] X-21 - 44" good rich company make 11 11 Acrylic resin "KARUBO set II-11 X-21 525" good rich company make 12 12 Acrylic resin "KARUBO set II-11 X-21526" good rich company make 13 13 A methacrylic acid / 2-hydroxy II-9 X-21 Ethyl methacrylate/Ben JIRUMETA chestnut rate =20/20/60 (% of the weight) Molecular weight Mw= 42,000 14 14 A methacrylic acid / 2-hydroxy II-35 X-21 Ethyl methacrylate/Ben JIRUMETA chestnut rate =20/20/60 (% of the weight) molecular weight Mw= 42,000 15 15 A methacrylic acid / 2-hydroxy VII-9 XI-32 Ethyl methacrylate/Ben JIRUMETA chestnut rate =20/20/60 (% of the weight) molecular weight Mw= 42,000 16 16 A methacrylic acid / 2-HIDOROKI VII-11 X-21 SHIECHIRU methacrylate / Ben JIRUMETA chestnut rate =20/20/60 (% of the weight) molecular weight Mw= 42,000 17 17 Same as the above VII-3 X-22 18 18 Same as the above VII-6 X-22 19 19 Same as the above VII-13VIII-3 20 20 Same as the above II-11 X-2221 21 Same as the above II-11 IX-8 22 22 Same as the above II-4 XII-10 23 23 same as the above II-17 XIII-12 24 24 A methacrylic acid / benzyl meta II-11 X-21 Chestnut rate =20 / 80 (% of the weight) molecular weight 28,000 and 1g -- and A methacrylic acid / 2-hydronalium KISHIE chill methacrylate = 50/50 (% of the weight) Molecular weight 22,000, 1g Example 1 of a comparison [A'] -1 A methacrylic acid / 2-hydroxy II-11 Nothing Ethyl methacrylate/Ben JIRUMETA chestnut rate =20/20/60 (% of the weight) molecular weight Mw= 42,000 2 2 A methacrylic acid / methyl METAKU II-11 X-21 RIRETO = [40/60 (% of the weight),] Molecular weight Mw= 32,000 3 32-hydroxyethyl meta-chestnut II-12 X-21 Rate/Benzyl meta-KURIKE - TO = 20/80 (% of the weight) Molecular weight Mw= 43,000 [0093]

[Table 2]

Table 2 Solubility of dry paint film Y/water (1/2) Methyl ethyl ketone Dioxane Toluene Example 1 x x x x 2 x x x x 3 x x x x 4 x x x x 5 x x xx 6 xx xx 7x xx weight x xx x 9x xx xten xx x x11 x xx x12 xx x x 13 xx x x 14 x xx x15 xx x x 16 x x x x 17x x x x18 x x x x 19x x x x20 x x x x 21 x x x x 22 x x x x23 xx x x 24 x x x x Example 1 of a comparison x x x x 2 O O O ** 3 x O O ** [0094]

[Table 3]

Table 3 The image engine performance Number of stages of gray scale Example 1 A clear positive image 10 2 A clear positive image 9 3 A clear positive image 8 4 A clear positive image 11 5 Clear positive image 11 6 A clear positive image 10 7 A clear positive image 12 8 Clear positive image 129 A clear positive image 12 10 Clear

positive image 10 11 A clear positive image 812 A clear positive image 9 13 Clear positive image 9 14 A clear positive image 10 15 A clear positive image 1016 A clear positive image 4 17 -- clear positive image Seven 18 Clear positive image 6 19 -- clear positive image Four 20 Clear positive image 13 21 A clear positive image 2 22 Clear positive image 523 A clear positive image 7 24 Clear positive image 3 Example 1 of a comparison The exposure section and an unexposed part are insoluble. 2 The exposure section and an unexposed part are dissolved. 3 The exposure section and an unexposed part are film decrease (with no image).

[0095] Apply sensitization [liquid A]-1, [A]-4, [A]-7, and [A]-16 with a spinner on a silicone wafer with an example [25] - a 28 thickness of 2mm, it is made to dry for 2 minutes at 120 degrees C, and the thickness at the time of desiccation is 1 g/m². It adjusted so that it might become. The obtained resist was exposed using the contraction projection aligner (stepper) using the homogeneous light with a wavelength of 436nm, and it heated for 3 minutes at 120 degrees C after that. The resist pattern was made to form by developing negatives for 60 seconds in 2.4% water solution of tetramethylammonium hydroxide. Consequently, in all samples, the good pattern of a 0.7-micrometer Rhine and a tooth space was obtained.

The gray scale of the concentration difference 0.15 were stuck for the photosensitive lithography version obtained in the example 29 example 17 on the sensitization layer, and the 2kW high pressure mercury vapor lamp performed exposure for 20 seconds from the distance of 50cm. After heating the exposed photosensitive lithography version at 120 degrees C for 5 minutes, in 25 degrees C, 20 seconds, 30 seconds, 1 minute, 2 minutes, 5 minutes, 10 minutes, and developing time were changed and developed in the two-fold-serial-dilution water solution of Y-3C (trade name: Fuji Photo Film make). Consequently, the good positive image was obtained in all and all gray scale number of stageses were 13 steps. By the above result, the positive type photosensitivity constituent of this invention is high sensitivity, and the clear positive image was obtained. Moreover, the example 29 showed that the development latitude of a positive type photosensitivity constituent was large.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148889

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039				
	7/004	5 0 3		
	7/038			
H 0 1 L 21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数1(全 46 頁)

(21)出願番号 特願平4-303512

(22)出願日 平成4年(1992)11月13日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 近藤 俊一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 青谷 能昌

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 梅原 明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

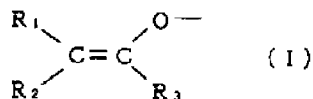
(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 高い感光性を有しかつ広範囲の波長光での使用が可能なポジ型感光性組成物を提供する。

【構成】 ポジ型感光性組成物として、(a) 下記一般式(I)で示されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物と、(b) 酸成分及び水酸基を有する線状高分子と、(c) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物とを配合し、かつ(a)成分と(b)成分とを熱により架橋させた。

【化1】



式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、水素、アルキル基又はアリー
ル基を表し、同一又は異なってもよく、また、それ
らの内の2つが結合して、飽和又はオレフィン性不飽和
の環を形成してもよい。

【特許請求の範囲】

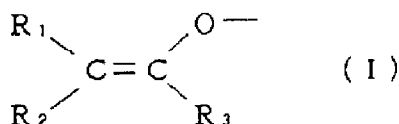
【請求項1】 (a) 下記一般式 (I) で示されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物、

(b) 酸成分及び水酸基を有する線状高分子、及び

(c) 活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物、

を含有し、かつ (a) 成分と (b) 成分とを熱により架橋させたことを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素、アルキル基又はアリール基を表し、同一もしくは異なってもよい。また、それらの内の2つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平版印刷版、多色印刷の校正刷り、オーバーヘッドプロジェクター用図面、更には半導体素子の集積回路を製造する際に微細なレジストパターンを形成することが可能なポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 平版印刷版等の用途において、活性光線により可溶化する、いわゆるポジティブに作用する感光性物質としては、従来オルトキノンジアジド化合物が知られており、実際平版印刷版等に広く利用されてきた。この様なオルトキノンジアジド化合物は、例えば米国特許第2,766,118号、同第2,767,092号、同第2,772,972号、同第2,859,112号、同第2,907,665号、同第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,046,120号、同第3,046,121号、同第3,046,122号、同第3,046,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,709号、同第3,647,443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記載されている。これらのオルトキノンジアジド化合物は、活性光線の照射により分解を起こして5員環のカルボン酸を生じ、アルカリ可溶性となることを利用したものであるが、いずれも十分な感度を示すものではなかった。これは、オルトキノンジアジド化合物を、光化学的に増感するのが困難であり、本質的にその量子効率が1を越えないことに起因する。また、これらの化合物を用いた平版印刷版等は、通常、プリンター等でパターン状に露光し、アルカリ現像液あるいは溶剤で露光部を除去することにより作製されるが、現像液、溶剤の濃度、温度、現像時間の影響を受け易く、感度が変化する（現像ラチチュードが狭い）等の問題があった。また、感光波長が固定化されるため、光源

適性が乏しく、白灯安全性付与等が困難であり、更にDeep UV 領域での吸収が大きい、低波長光使用によるフォトレジストの解像力向上を目的とした用途には適さない。これらの欠点を克服するために、例えば特公昭48-12242号、特開昭52-40125号、米国特許第4,307,173号などの各公報及び明細書に記載の方法が試みられているが、いずれも不十分な改良に留まっている。

【0003】 最近、オルトキノンジアジド化合物に替わる新規ポジ型感光性材料の開発を目的として、いくつかの提案がなされている。その一つとして、例えば特公昭56-2696号公報に記載されているオルトカルピノールエステル基を有するポリマー化合物が挙げられる。しかし、この場合においても十分な感度が得られなかった。一方、半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法として、フォトレジストを利用して作成する方法が一般に行われているが、半導体素子等の高密度化、高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度及び高ドライエッチング耐性が望まれるようになり、これらのフォトレジストの主流はネガ型からポジ型に推移している。特に、ポジ型フォトレジストの中でも、感度、解像力、ドライエッチング耐性に優れることから、例えば、ジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁（1976年）等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトレジストが現在広く使用されている。しかしながら、近年電子機器の多様化、高感度化に伴い、更に高密度ならびに高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。これらの要求に対し、従来のオルトキノンジアジド感光物に、アルカリ可溶性を付与したポリシロキサン又はポリシルメチレン等のシリコンポリマーを組み合わせた感光物、例えば特開昭61-256347号、同61-144639号、同62-159141号、同62-191849号、同62-220949号、同62-229136号、同63-90534号、同63-91654号等の各公報に記載の感光性組成物、特開昭62-136638号公報記載のポリシロキサン/カーボネートのブロック共重合体に有効量のオニウム塩を組み合わせた感光性組成物が開示されている。しかしながら、これらのシリコンポリマーはアルカリ可溶性の機能付与等の為にその製造が著しく困難となり、また経時安定性も十分ではなかった。

【0004】 また、最近従来のキノンジアジドに代わるポジ型の感光材料として、光により酸を発生する化合物及び酸により加水分解等を生じアルカリ水に対する溶解度が変化する化合物、必要に応じてバインダー樹脂等を含有する組成物が報告されている。例えば露光で発生した酸により、特定の低分子量又は高分子量のアセタール

及びヒドロキシル又はアミン成分として芳香族化合物を含有するO、N-アセタール（米国特許第3,779,778号）及びオルトエステル及びアミドアセタール（西ドイツ国特許公開公報第2610842号）を分解してポジ画像を形成させる方法を挙げることができる。更に同様の方法によりポジ画像を形成させる方法は、特開昭64-33546号、同第48-89003号、同第51-120714号、同第53-133429号、同第55-126236号、同第53-133428号、同第55-12995号、同第57-31674号、同第57-31675号、同第57-37347号、同第62-215947号、特開平1-106040号、特開平1-106041号公報に記載されている。しかしながら、これらの組成物はいずれも感度が低いか未露光部と露光部との溶解度の差が小さいかあるいはポジ画像のパターンの形状に問題があり、実用に供されるまでには至っていない。また、酸分解性化合物として、エノールエーテル基を含有した化合物を用い、同様の方法でポジ画像が形成できることは、特開昭62-45971号公報に記載されている。しかしながら、この場合にも感度が低く、かつ未露光部と露光部との溶解度の差が小さいため、限られた条件でしか鮮明なポジ画像を得ることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決するための新規なポジ型感光性組成物を提供することにある。即ち、高い感光性を有し、かつ広範囲の波長光での使用が可能である新規なポジ型感光性組成物を提供することにある。更なる本発明の目的は、露光部と未露光部との溶解性の差が大きく、現像ラチチュードの高いポジ型感光性組成物を提供することにある。

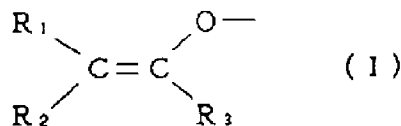
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく、オルトキノンジアジドに代わる新規なポジ型感光性組成物の探索を行った結果、2個以上のビニルエーテル基等のエノールエーテル基を含有する化合物と、例えば水酸基含有アクリル樹脂とを溶媒で希釈調製し、支持体上に塗布乾燥した場合、乾燥熱で上記成分が効果的に熱架橋し、アルカリ水溶液、溶剤等に不溶となること、更にこの熱架橋部は酸の存在化で効率よく加水分解して、可溶化することを見だし、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、(a)下記一般式(I)で示されるエノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物と、(b)酸成分及び水酸基を有する線状高分子と、(c)活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物とを含有し、(a)成分と(b)成分とを熱により架橋させたことを特徴とするポジ型感光性組成物であり、紫外線、可視光線、電子線又はX線に対し高い

感光性を示し、かつ広い現像条件で鮮明なポジ画像の形成が可能な感光性組成物に関する。

【0007】

【化2】

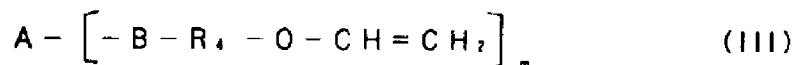
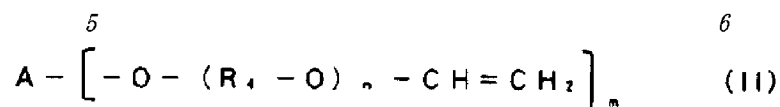


【0008】式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素、アルキル基又はアリール基を表し、同一もしくは異なっているもよい。また、それらの内の2つが結合して飽和又はオレフィン性不飽和の環を形成してもよい。以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】本発明は、上記(a)、(b)及び(c)の三成分からなるポジ型感光性組成物があるが、成分(a)のエノールエーテル基含有化合物と成分(b)の線状高分子とが熱的に架橋構造を作ることにより第一の特徴がある。まず、本発明の成分(a)のエノールエーテル基含有化合物について説明する。一般式(I)のエノールエーテル基において、 R_1 、 R_2 及び R_3 がアリール基の場合、一般に4~20個の炭素原子を有し、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルメルカプト基、アミノアシル基、カルボアルコキシ基、ニトロ基、スルホン基、シアノ基又はハロゲン原子により置換されている。また、 R_1 、 R_2 及び R_3 がアルキル基を表す場合には、炭素数1~20の飽和又は不飽和の直鎖、分岐又は脂環のアルキル基を示し、ハロゲン原子、シアノ基、エステル基、オキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はアリール基により置換されているもよい。また、 R_1 、 R_2 及び R_3 のいずれか2つが結合してシクロアルキル基又はシクロアルケニル基を形成する場合には通常3~8、好ましくは5又は6個の環員を表す。本発明において、一般式(I)で示されるエノールエーテル基のうち、好ましいのは、 R_1 、 R_2 及び R_3 のうちひとつがメチル基、もしくはエチル基で、残りが水素原子であるエノールエーテル基、更に好ましいのは R_1 、 R_2 及び R_3 がすべて水素であるビニルエーテル基である。本発明では2つ以上のエノールエーテル基を含有する種々の化合物を使用することができるが、これらは大気圧下で60℃以上の沸点を有する化合物であり、成分(a)の好ましい化合物としては、下記一般式(II)又は(III)で示すビニルエーテル化合物が挙げられる。

【0010】

【化3】



【0011】ここで、Aはm価のアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を示し、Bは-CO-O-、-NHC(=O)-又は-NHCONH-を示し、R₄は炭素数1～10の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、nは0又は1～10の整数、mは2～6の整数を示す。一般式(II)で示される化合物は例えば、Stephen. C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal, 179(4237)、321(1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。具体例としてエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペン

タエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルピトールテトラビニルエーテル、ソルピールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル、1,2-ジ(ビニルエーテルメトキシ)ベンゼン、1,2-ジ(ビニルエーテルエトキシ)ベンゼン、並びに以下の一般式(II-1)～(II-41)で示される化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0012】

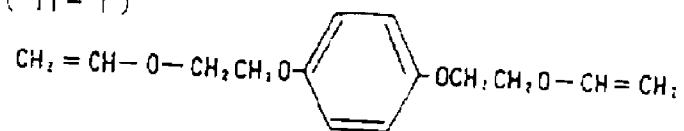
【化4】

(5)

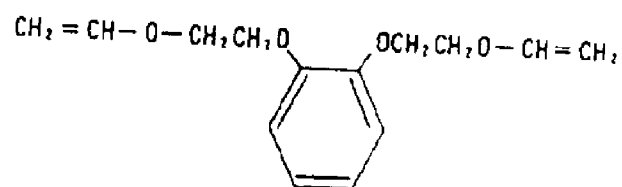
特開平6-148889

8

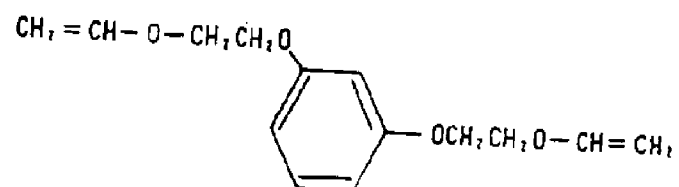
7
(11-1)



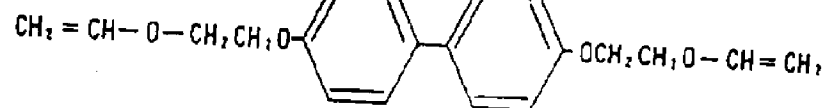
(11-2)



(11-3)



(11-4)



[0013]

[化5]

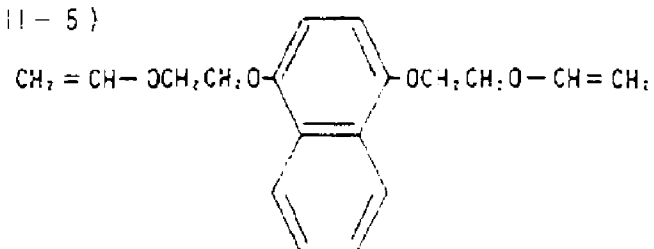
(6)

特開平6-148889

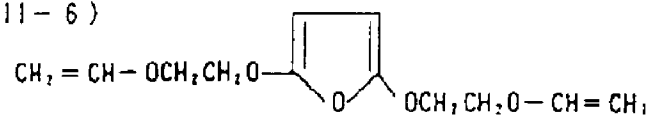
9

10

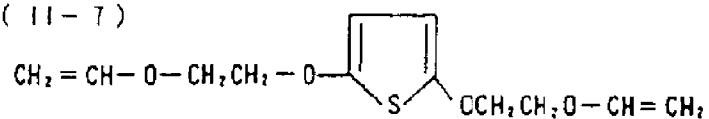
(11-5)



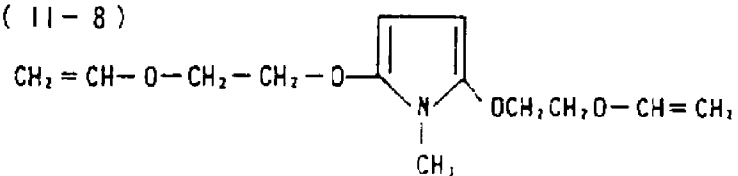
(11-6)



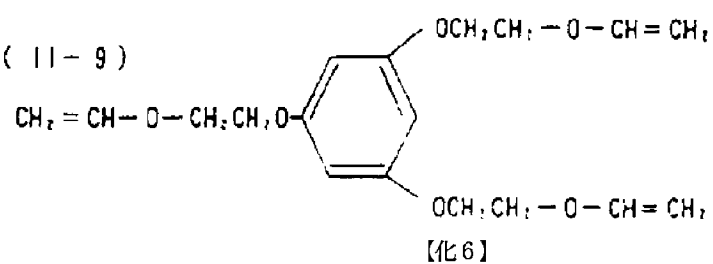
(11-7)



(11-8)



(11-9)

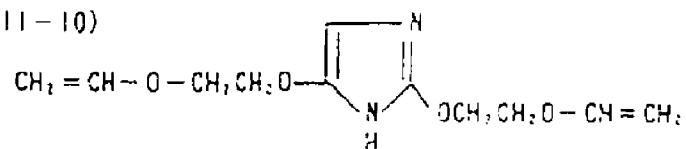


【0014】

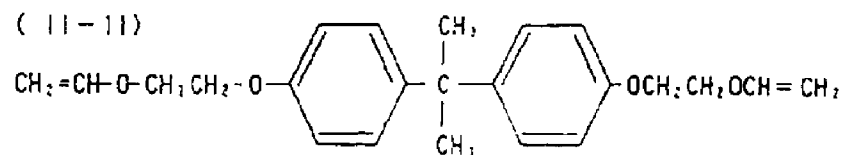
11

12

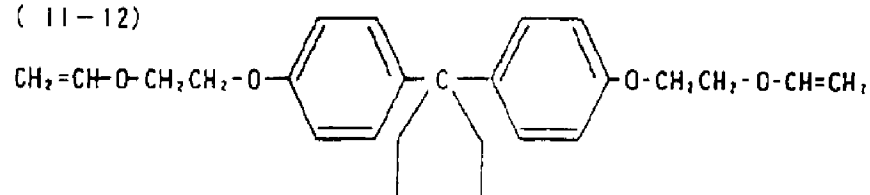
(11-10)



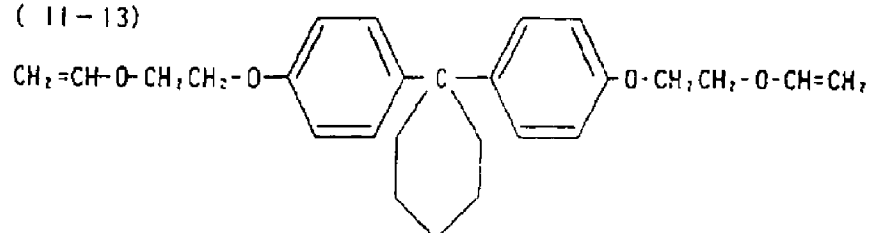
(11-11)



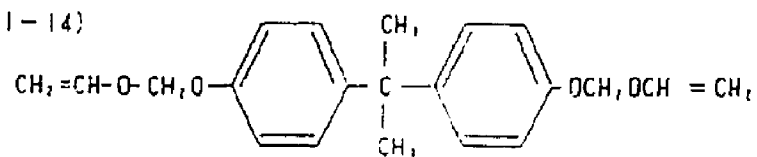
(11-12)



(11-13)

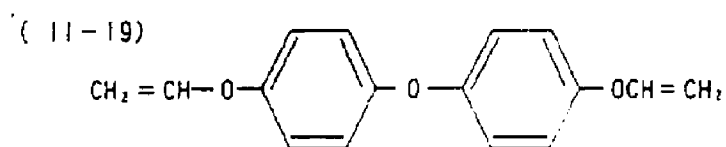
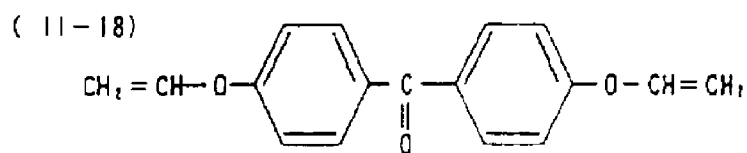
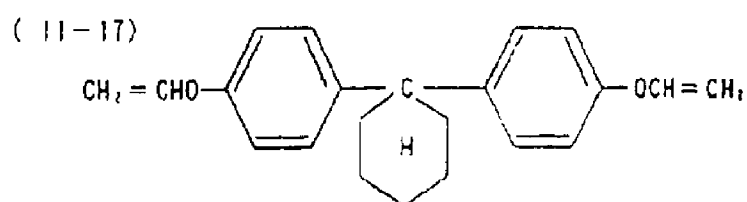
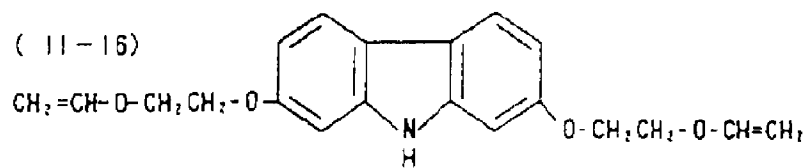
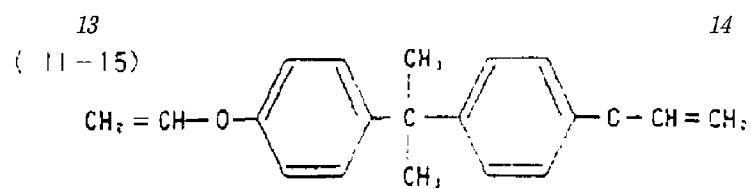


(11-14)



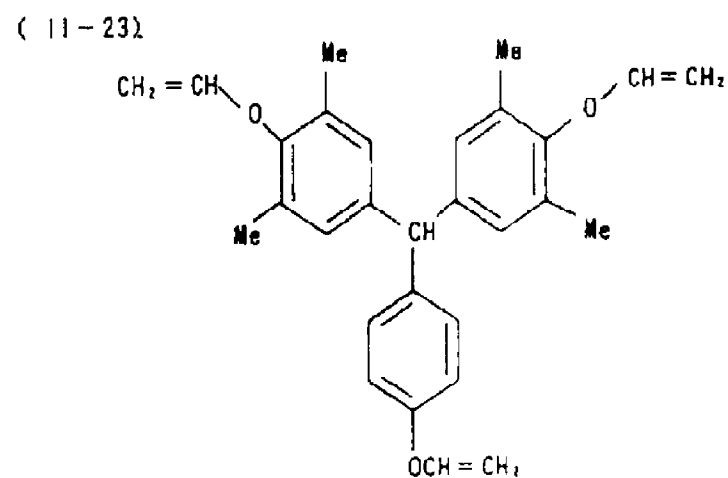
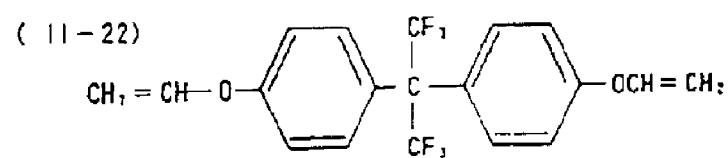
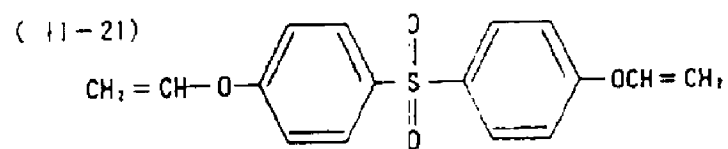
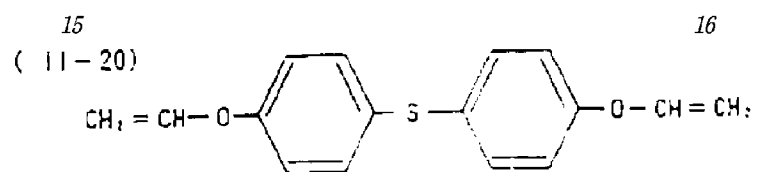
【0015】

【化7】



【0016】

【化8】



【0017】

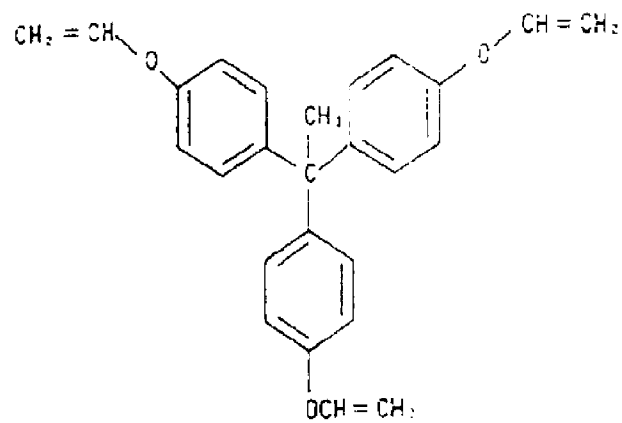
【化9】

(10)

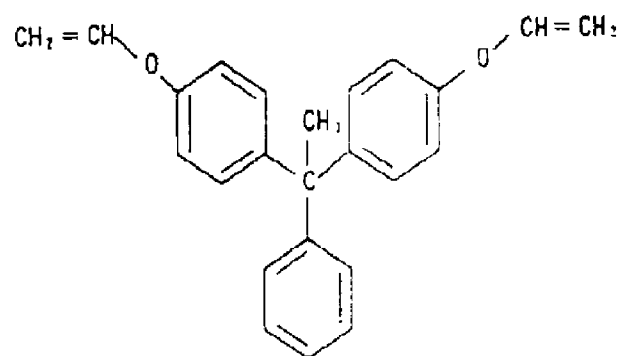
特開平6-148889

17
(11-24)

18



(11-25)

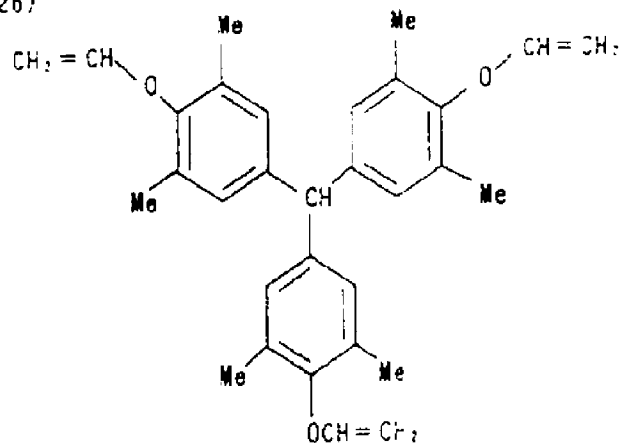


【0018】

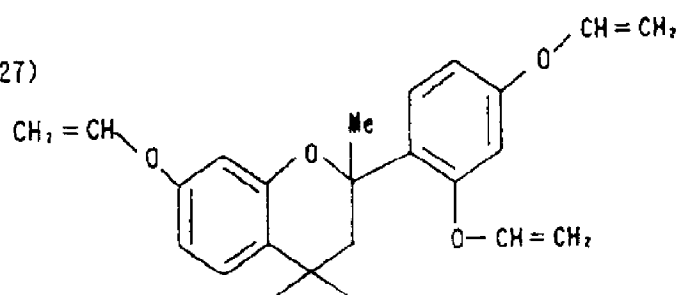
【化10】

19
(11-26)

20



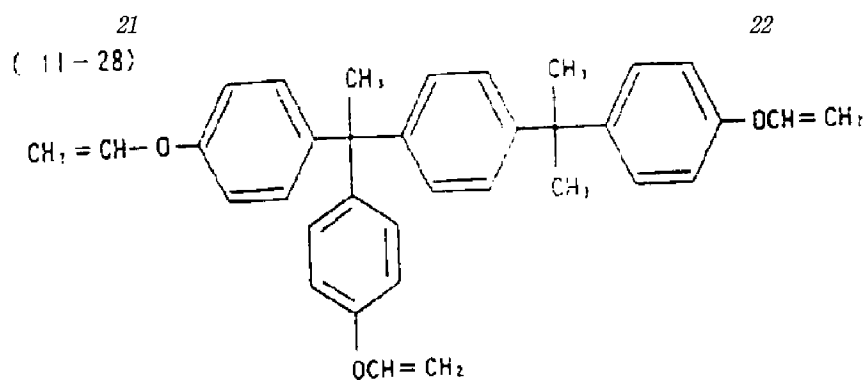
(11-27)



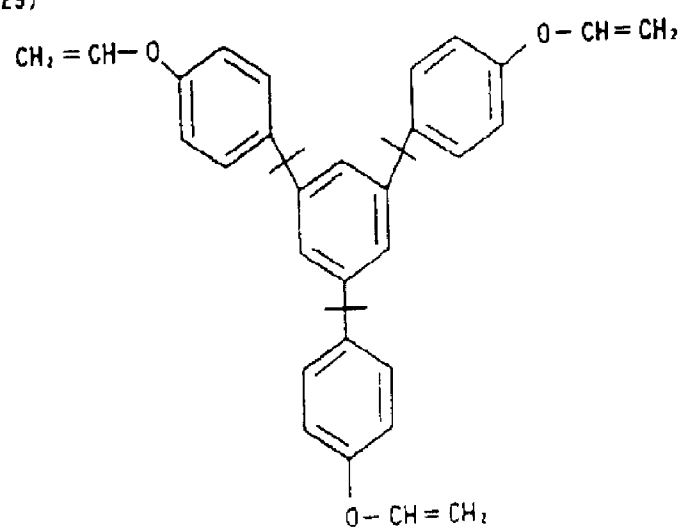
【0019】

【化11】

(12)



(11-29)

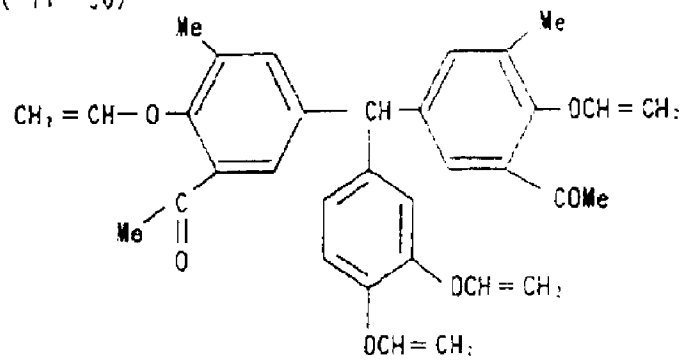


【0020】

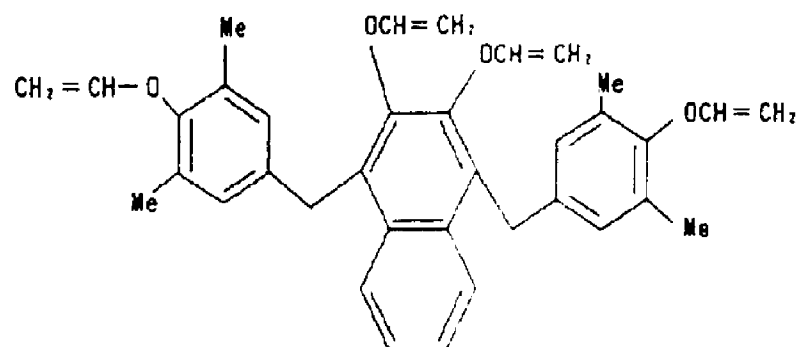
30 【化12】

23
(11-30)

24



(11-31)



【0021】

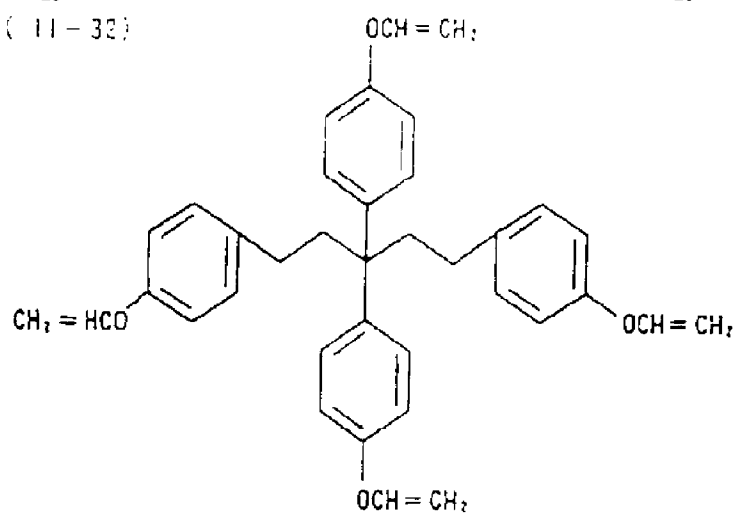
【化13】

(14)

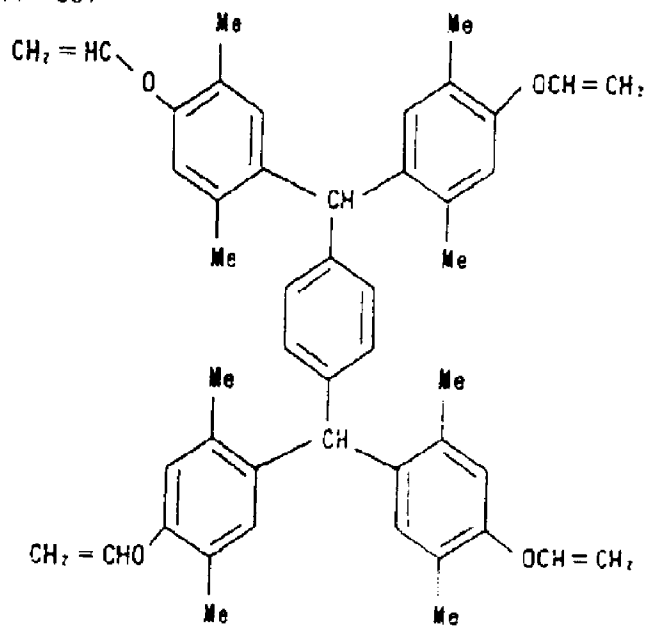
特開平6-148889

25
(11-32)

26



(11-33)

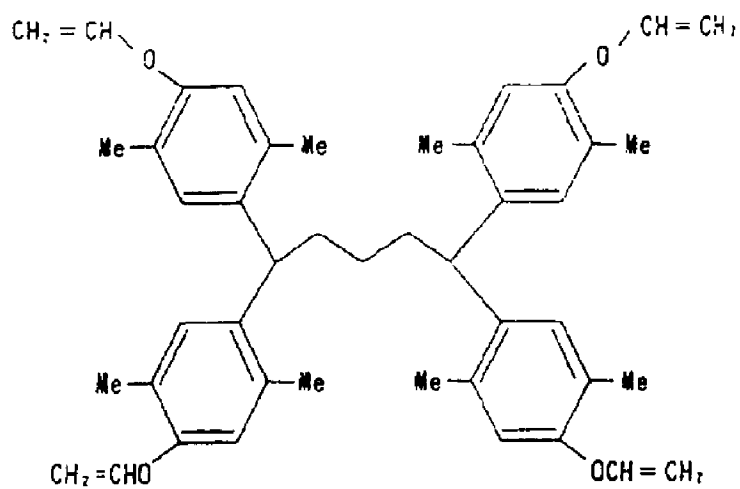


【0022】

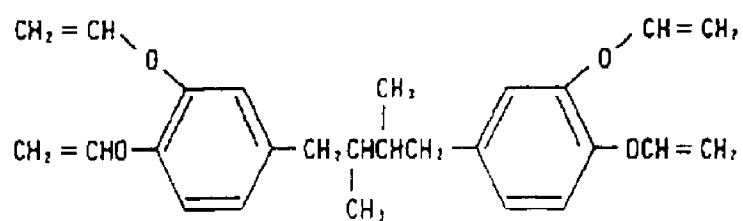
【化14】

27
(11-34)

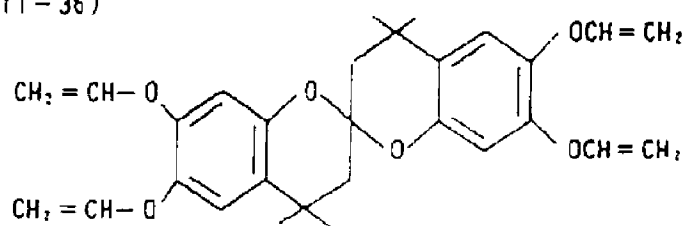
28



(11-35)



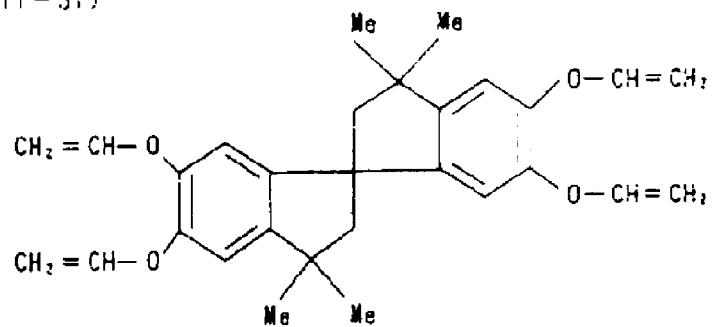
(11-36)



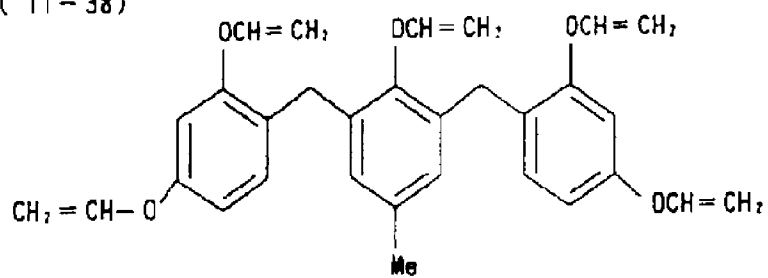
【0023】

【化15】

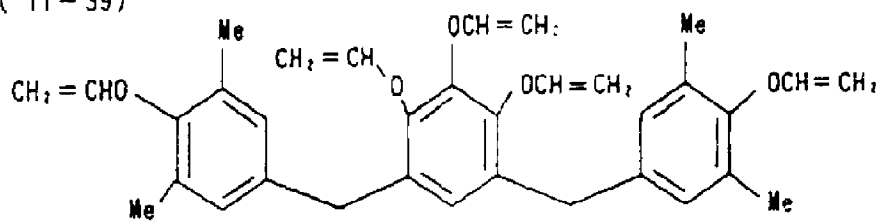
(11-37)



(11-38)



(11-39)



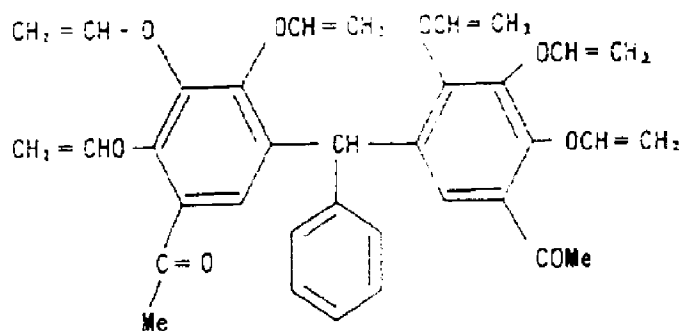
【0024】

【化16】

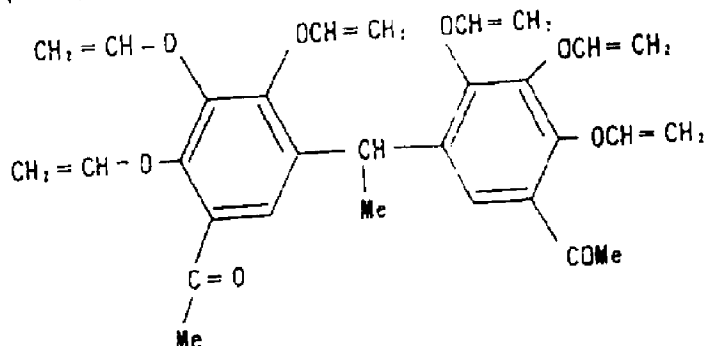
31

32

(11-40)



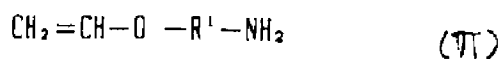
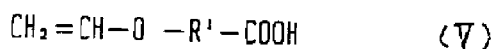
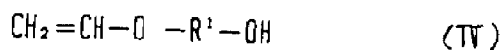
(11-41)



【0025】一方、一般式(III)($B=CO-O-$ の場合)で示される化合物は多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。具体例としてはテレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。更に本発明において好適に用いられるビニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式(IV)、(V)又は(VI)等で示される活性水素を有するビニルエーテル化合物とイソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるビニルエーテル基含有化合物を挙げることができる。

【0026】

【化17】



【0027】ここで、 R^1 は炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルキレン基を示す。イソシアナート基を含有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック(大成社刊、1981年発行)に記載の化合物を用いることができる。具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの二量体、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。

【0028】上記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有ビニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にビニルエーテル基をもつ種々の化合物ができる。下記に本発明に使用されるビニルエーテル基をもつ化合物の例を列挙するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

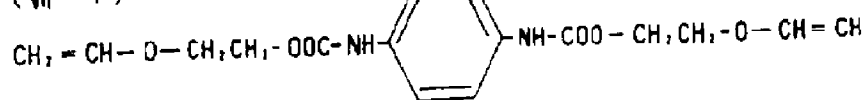
【0029】

【化18】

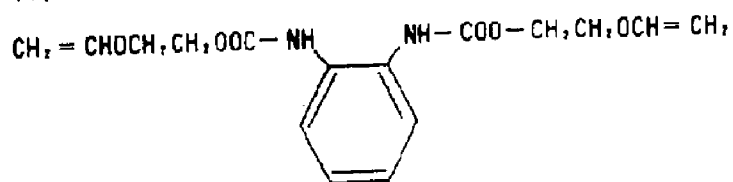
33

34

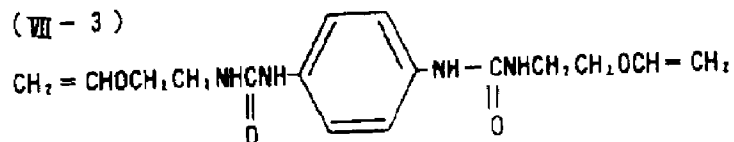
(VII-1)



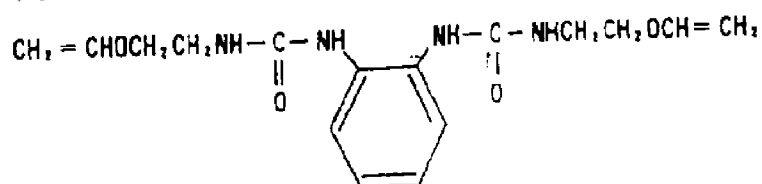
(VII-2)



(VII-3)



(VII-4)



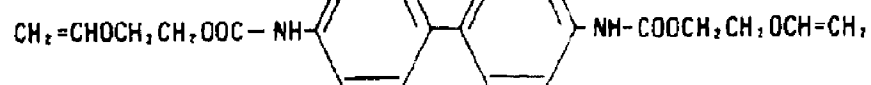
【0030】

30 【化19】

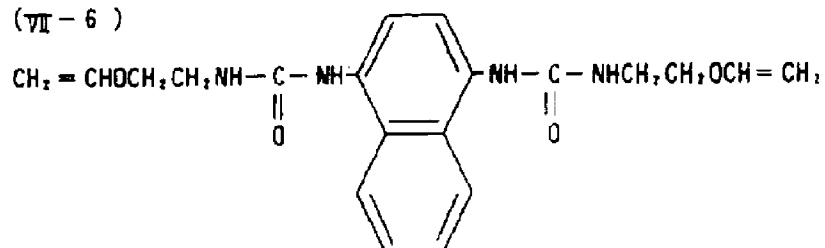
35

36

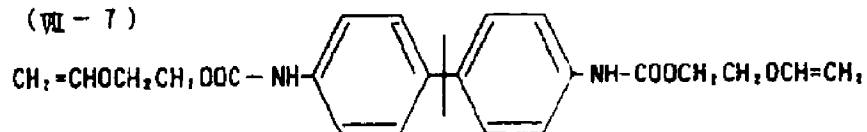
(VII-5)



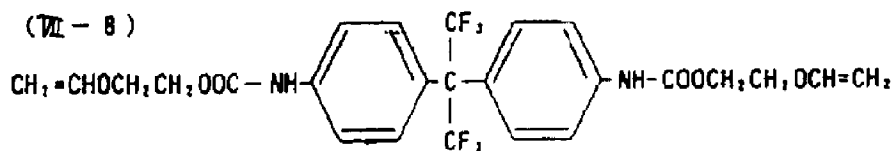
(VII-6)



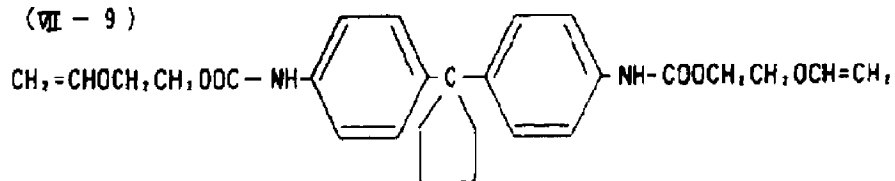
(VII-7)



(VII-8)



(VII-9)



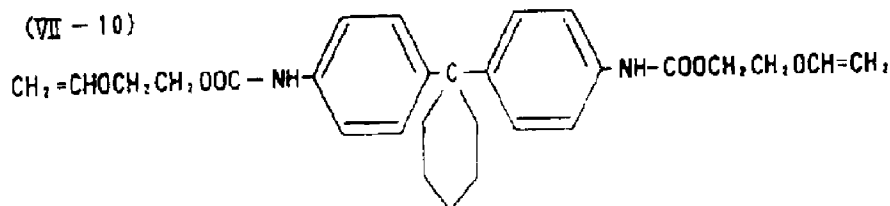
【0031】

【化20】

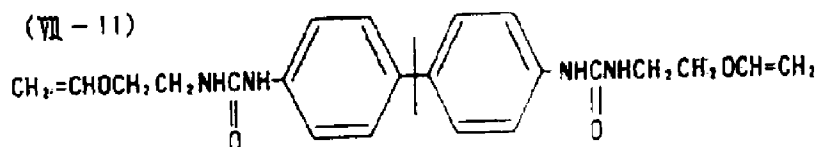
37

38

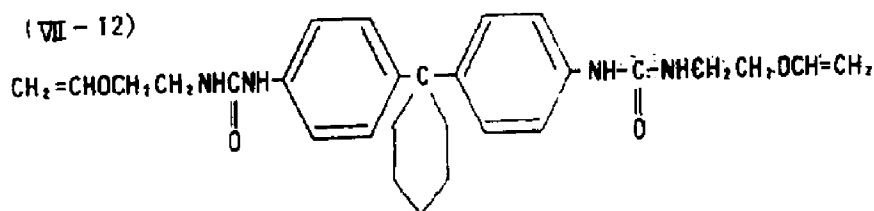
(VII-10)



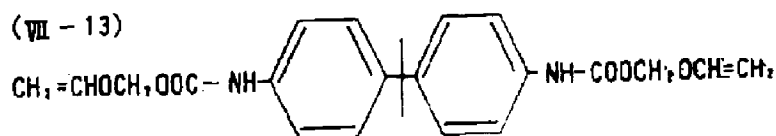
(VII-11)



(VII-12)



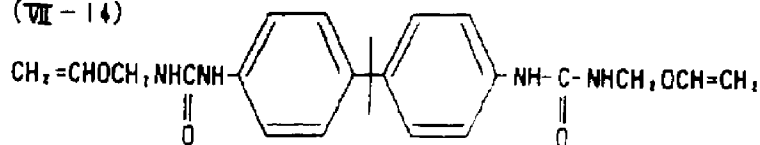
(VII-13)



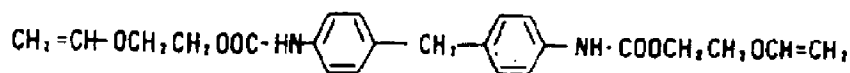
【0032】

* * 【化21】

(VII-14)



(VII-15)



【0033】以上述べてきたビニルエーテル基を少なくとも2個含有する化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。感光性組成物中のビニルエーテル基を含有する化合物の添加量は、一般に感光性組成物の全固形分に対し、1～80重量%、好ましくは5～50重量%の範囲である。本発明で使用される酸性分及び水酸基を有する線状高分子(b)は、エノールエーテル基を少なくとも2個有する化合物(a)と熱的に架橋し、その架橋部が酸により効率よく分解するものであれば任意に選択して用いることができる。上記線状高分子は一般に線状高分子を得る公知の方法により合成できるが、例えば、酸性分、好ましくはカルボン酸基、ス

ルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基等を有するビニルモノマーと水酸基を有するビニルモノマーとを共重合することによって得ることができる。必要に応じて、更に他のビニルモノマーを共重合させても良い。酸性分を含有するビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、p-ビニル安息香酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸、p-ビニル桂皮酸、マレイン酸モノメチルエーテル、マレイン酸モノエチルエーテル等が挙げられる。

【0034】水酸基を含有するビニルモノマーとしては、例えば2-ヒドロキシアクリレート、2-ヒ

ドロキシエチルメタクリレート、p-2-ヒドロキシエチルスチレン、N-(2-ヒドロキシエチル)マレイミド、p-ヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等が挙げられる。上記モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、スチレン、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ビニルベンゾエート、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、酢酸ビニル、N-(4-スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-フェニルホスホニルメタクリルアミド、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン等を挙げることができる。酸性分を含有するビニルモノマーと、水酸基を含有するビニルモノマーと、他の共重合可能なモノマーの好ましい共重合比としては、重量%で、5~80:2~80:0~97の範囲である。

【0035】これらの線状高分子は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。感光性組成物中の線状高分子の添加量は、一般に感光性組成物の全固形分に対し、1~95重量%、好ましくは20~90重量%の範囲である。線状高分子の分子量は、一般に1,000~1,000,000、好ましくは1,500~200,000である。また、本発明に使用される線状高分子としては、上記の様に一つの線状高分子鎖に酸成分と水酸基とをもつものが好ましいが、特定の現像溶媒では、同様の効果を酸成分を有する線状高分子と水酸基を有する線状高分子との混合物において得ることもできる。本発明で使用する活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物、及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0036】例えば S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号の明細書、特願平3-140140号の明細書等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等明細書に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号の明細書又は公報等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の明細書又は公報等に記載のスルホニウム塩、【0037】J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセロニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の明細書又は公報等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号公報等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)、【0038】D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号の明細書又は公報等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Po

ello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の明細書又は公報等に記載のスルホニウム塩、

【0037】J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセロニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の明細書又は公報等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号公報等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)。

【0038】D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号の明細書又は公報等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Po

lymer Preprints Japan, 38(8), G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4), W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45 (1983), Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3), 欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第4,618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号の公報又は明細書等に記載のイミノスルフォネート等に代表される、光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号公報に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0039】またこれらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982), S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218 (1986), S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988), Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972), J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3,914,407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-1460387、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号の明細書又は公報等に記載の化合物を用いることができる。

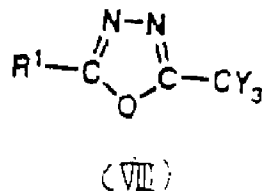
【0040】更に、V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4 555 (1971), D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用

いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (VIII) で表されるオキサゾール誘導体又は下記一般式 (IX) で表されるS-トリアジン誘導体。

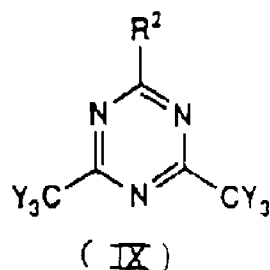
【0041】

【化22】



【0042】

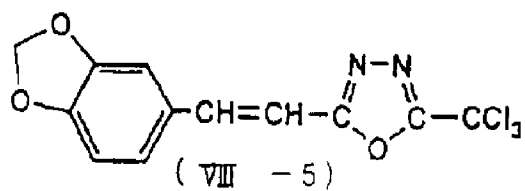
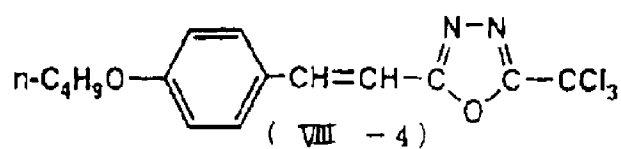
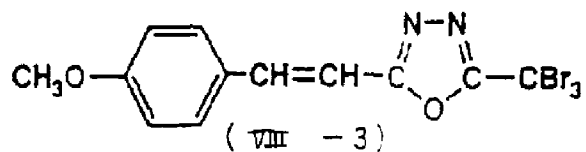
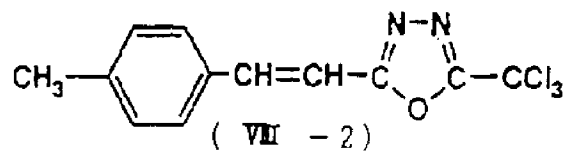
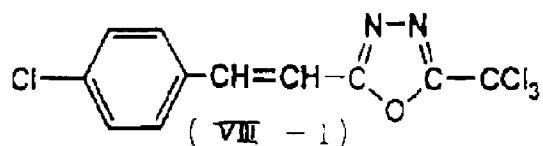
【化23】



【0043】式中、R¹ は置換もしくは未置換のアリール基又はアルケニル基であり、R² は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基又は-CY₃を表す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。上記オキサゾール誘導体 (VIII) 及びS-トリアジン誘導体 (IX) の具体例としては、以下のVIII-1~8及び化合物IX-1~10を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

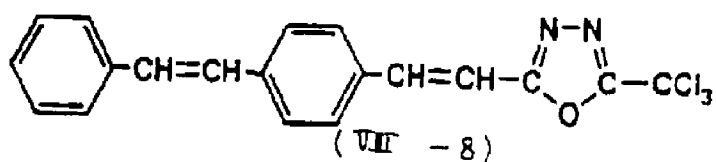
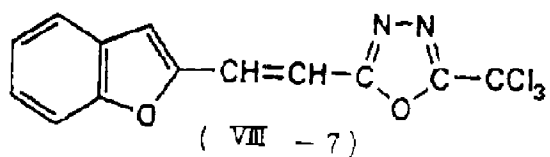
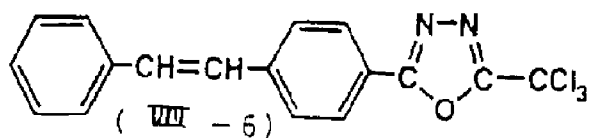
【0044】

【化24】



【0045】

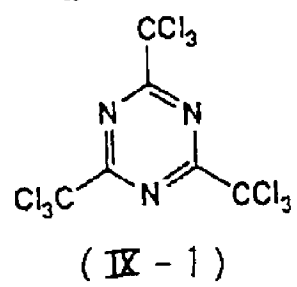
* * 【化25】



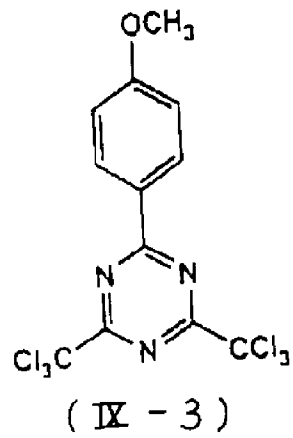
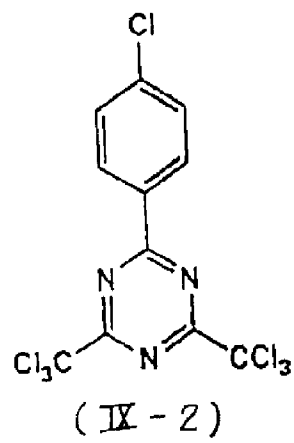
【0046】

【化26】

45



46



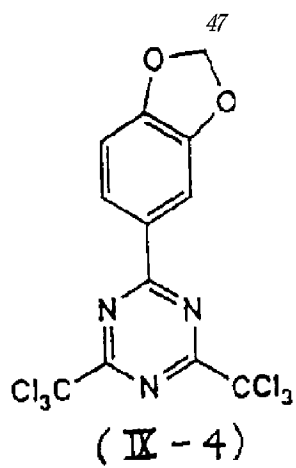
【0047】

【化27】

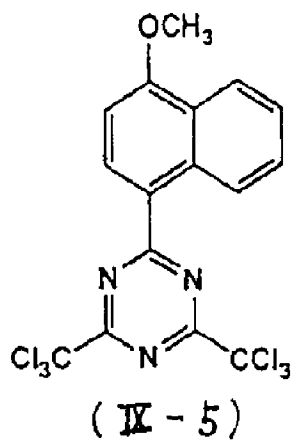
30

【0048】

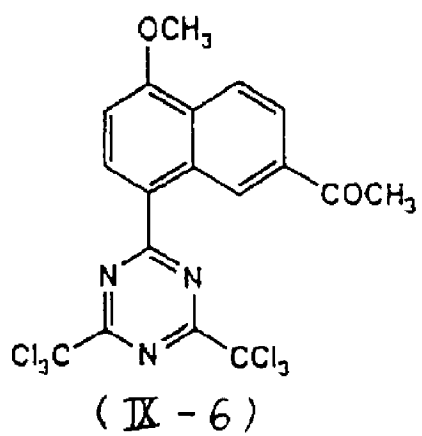
【化28】



10

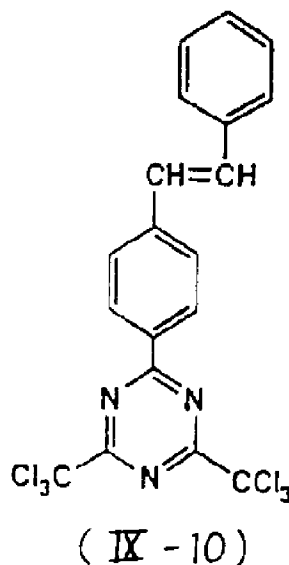
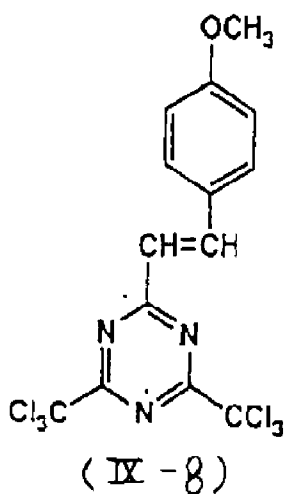
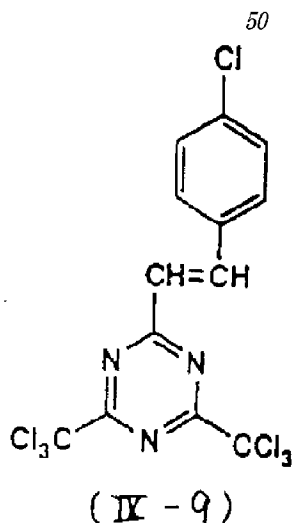
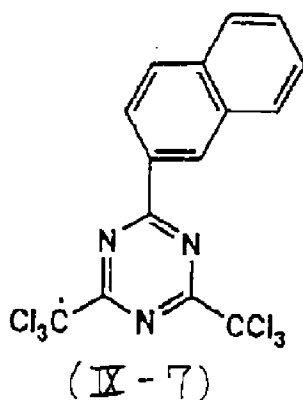


20



30

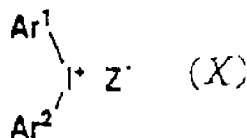
49



【0049】 (2) 下記一般式 (X) で表されるヨードニウム塩又は下記一般式 (XI) で表されるスルホニウム塩。

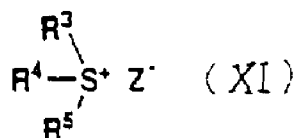
【0050】

【化29】



【0051】

【化30】



【0052】 式中、Ar¹ 及び Ar² は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基として

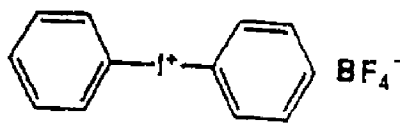
は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。R³、R⁴ 及び R⁵ は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基又はアリール基を示す。好ましくは炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基又はそれらの置換誘導体である。好ましい置換基は、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素1~8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基である。Z⁻ は対アニオンを示し、例えば BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、BPh₄⁻、(Ph=フェニル)、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

51

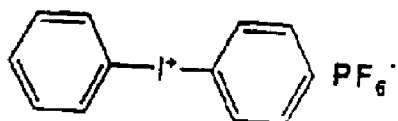
【0053】また、 R^3 、 R^4 及び R^5 のうちの2つ並びに Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ単結合又は置換基を介して結合してもよい。一般式 (X) 及び (XI) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532 (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. B. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号の明細書又は公報等に記載の方法により合成することができる。一般式 (X) 及び (XI) のオニウム化合物の具体例としては、以下に示す化合物 X-1~22 及び XI-1~34 が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0054】

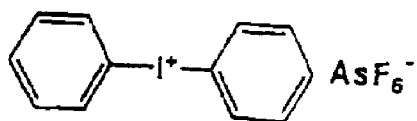
【化31】



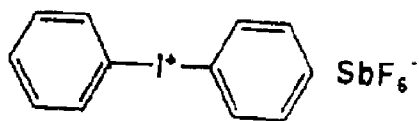
(X - 1)



(X - 2)



(X - 3)

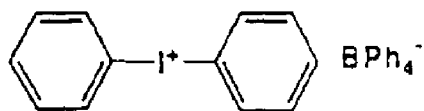


(X - 4)

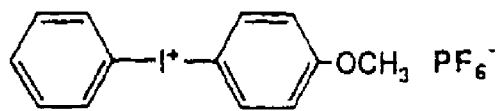
52

【0055】

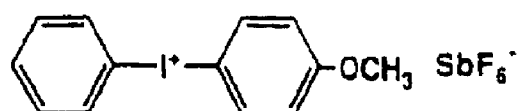
【化32】



(X - 5)

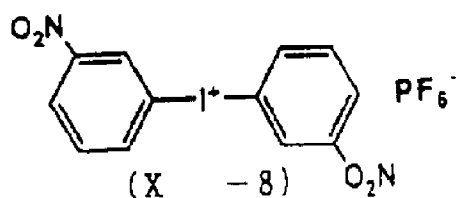


(X - 6)



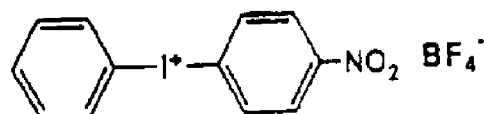
(X - 7)

20



(X - 8)

30



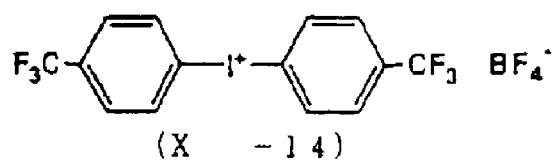
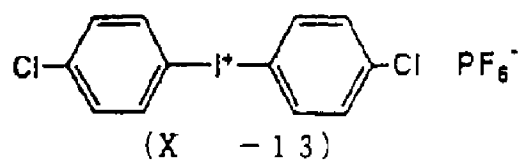
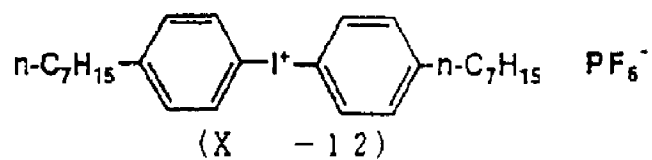
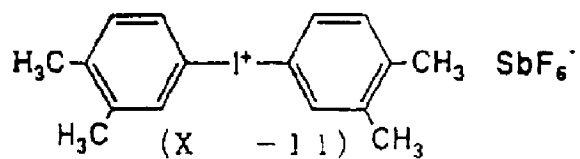
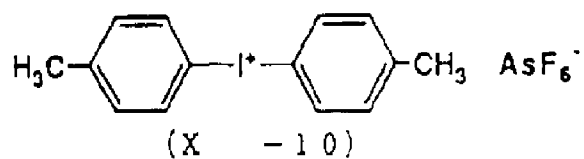
(X - 9)

【0056】

【化33】

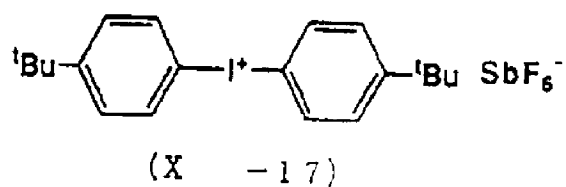
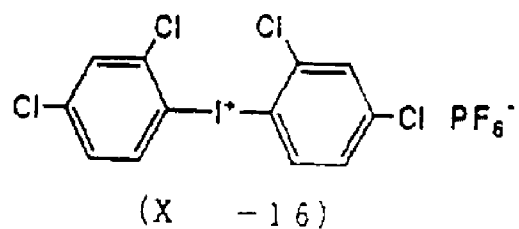
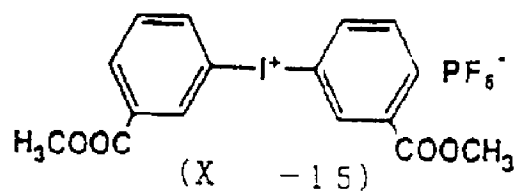
53

54



【0057】

【化34】

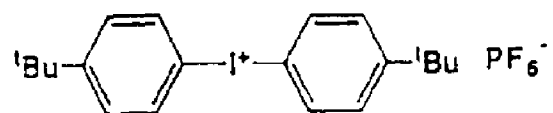


55

56

【0058】

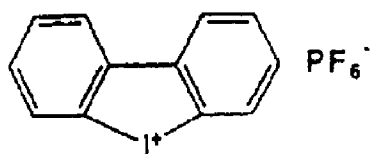
【化35】



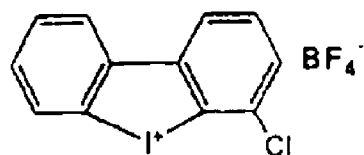
(X - 18)

【0059】

【化36】



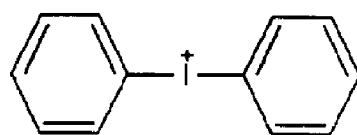
(X - 19)



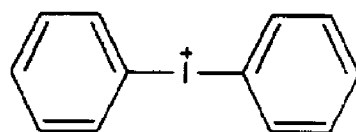
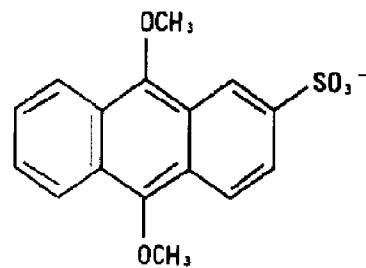
(X - 20)

10

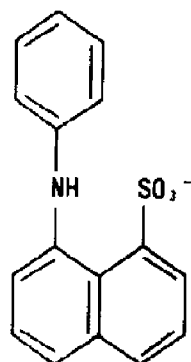
20



(X - 21)



(X - 22)



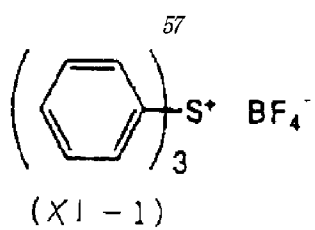
【0060】

【化37】

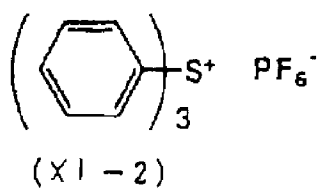
(30)

特開平6-148889

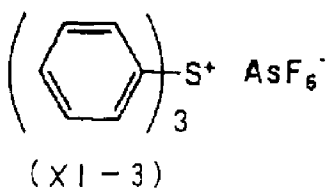
58



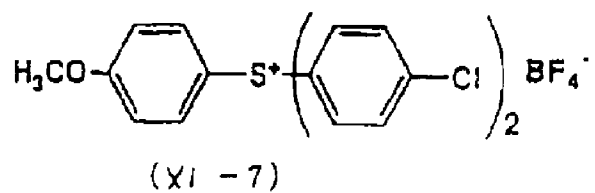
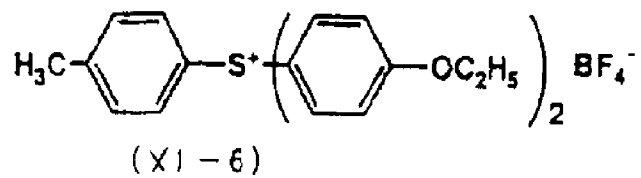
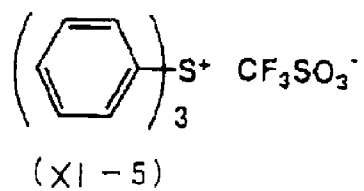
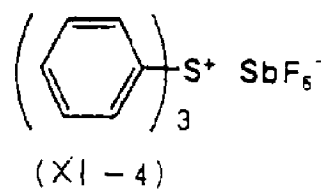
【0061】
【化38】



10

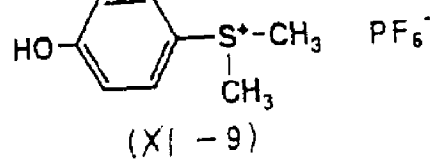
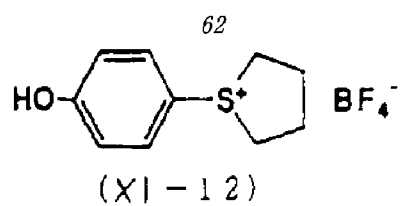
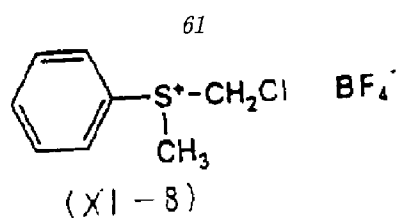


20

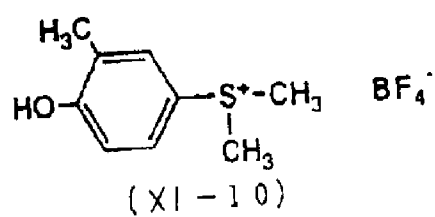
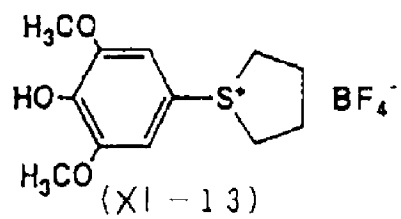


【0062】

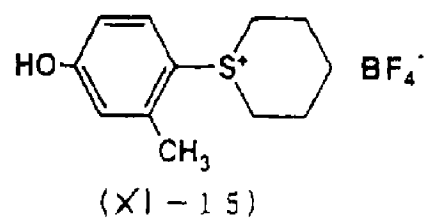
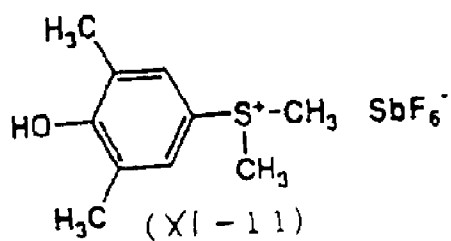
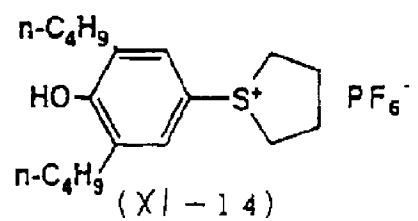
【化39】



10



20

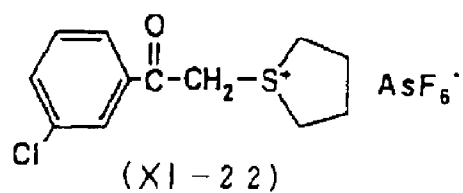
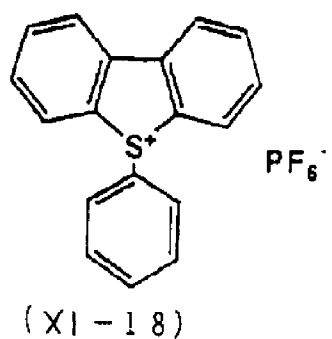
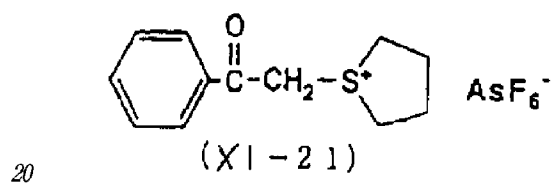
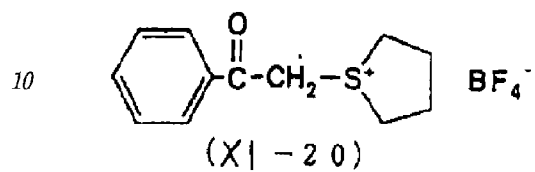
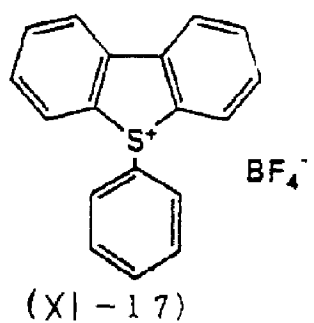
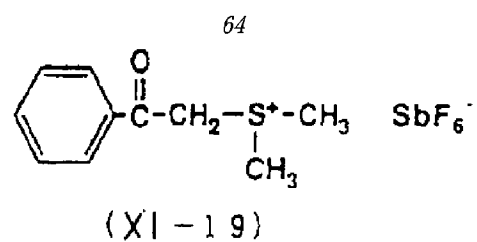
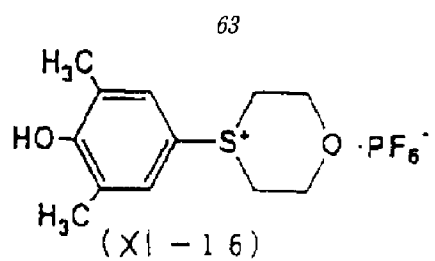


【0063】

【化40】

【0064】

30 【化41】

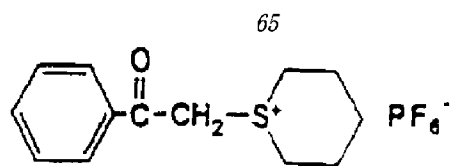


[0066]

30 [化43]

[0065]

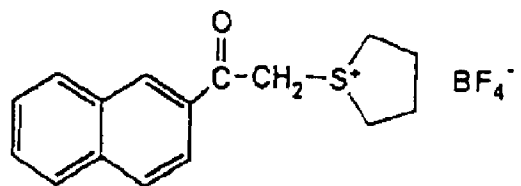
[化42]



(XI - 23)

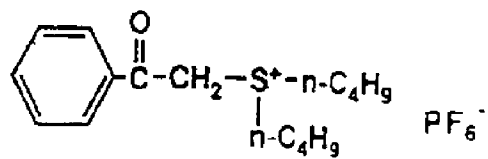
[0067]

[化44]



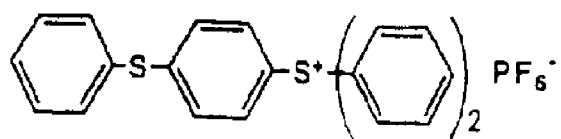
10

(XI - 24)



20

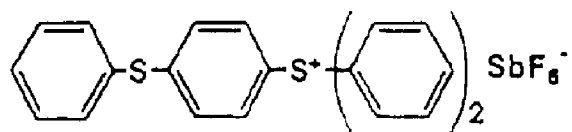
(XI - 25)



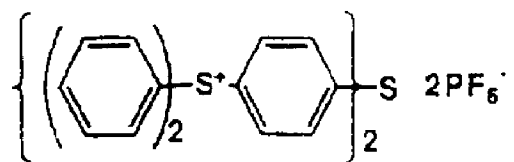
(XI - 26)

67

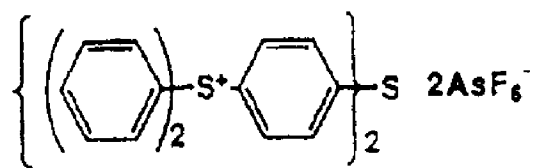
68



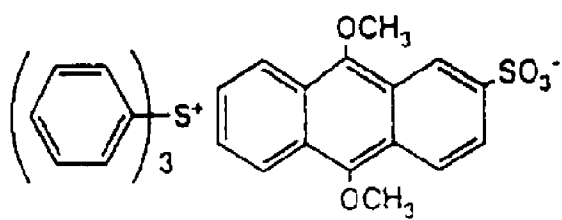
(X1-27)



(X1-28)



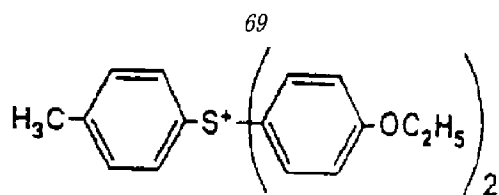
(X1-29)



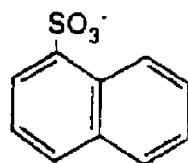
(X1-30)

【0068】

【化45】

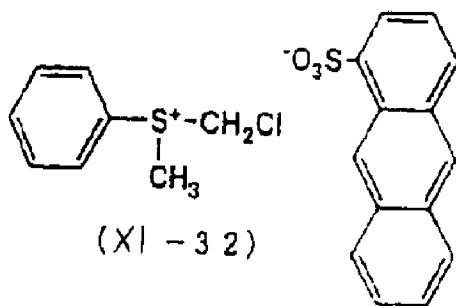


*【0069】
【化46】



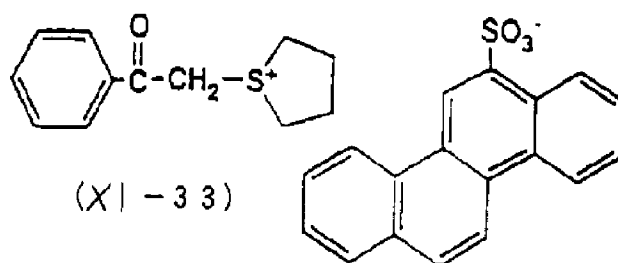
(X1-31)

10

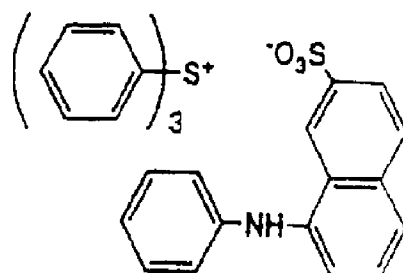


(X1-32)

20



(X1-33)



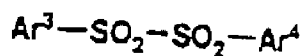
(X1-34)

【0070】(3) 下記一般式 (XII) で表されるジスルホン誘導体又は下記一般式 (XIII) で表されるイミノスルホネート誘導体。

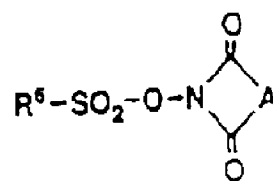
【化48】

【0071】

【化47】



(XII)



(XIII)

【0072】

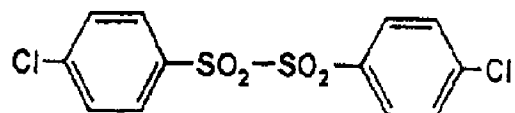
【0073】式中、Ar³及びAr⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R⁶は置換もしくは未

置換のアルキル基又はアリール基を表す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニル基又はアリーレン基を示す。一般式 (XII) 及び (XIII) で示される化合物の具体例としては、以下に示す化合物 XII-1 ~ 1

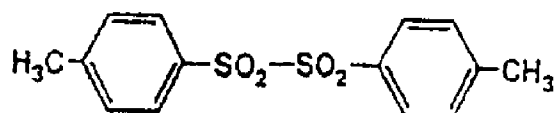
2 及び XIII-1 ~ 12 が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0074】

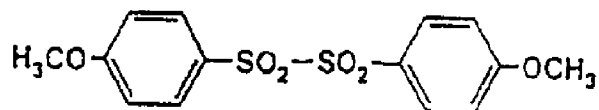
【化49】



(XII-1)



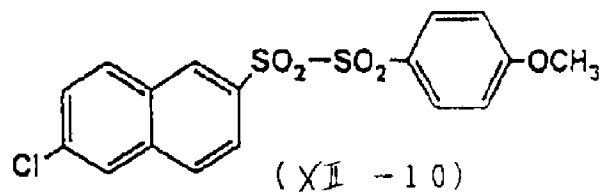
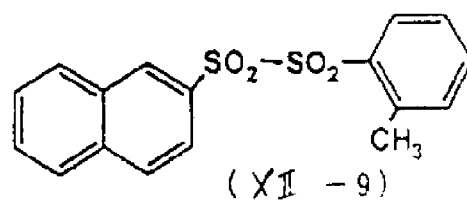
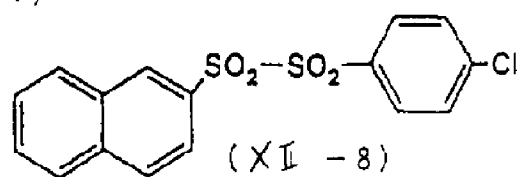
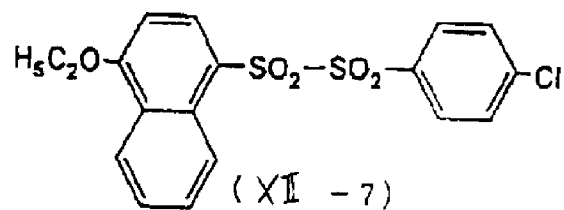
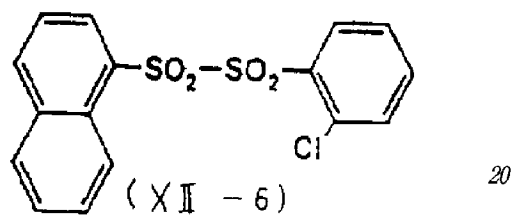
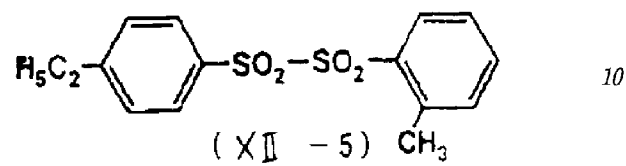
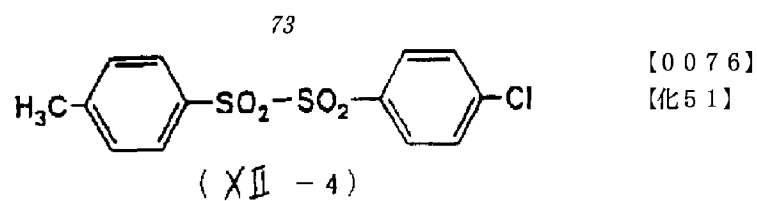
(XII-2)



(XII-3)

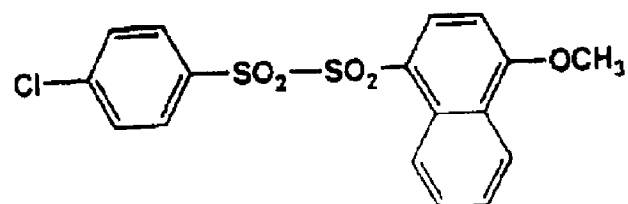
【0075】

【化50】

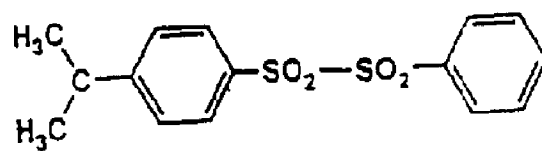


【0077】

* * 【化52】



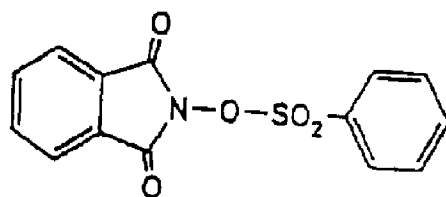
(XII-11)



(XII-12)

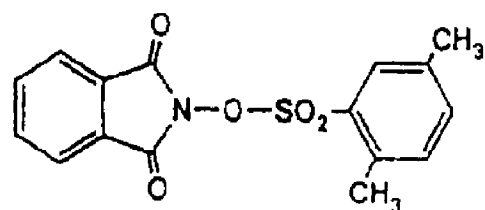
【0078】

【化53】

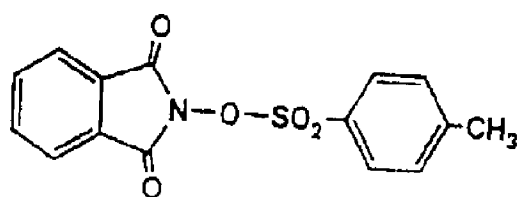


(XIII-1)

20

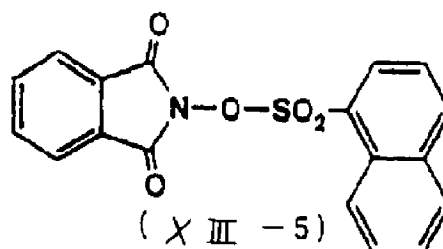


(XIII-4)



(XIII-2)

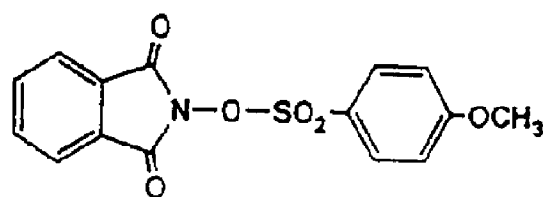
30



(XIII-5)

【0080】

【化55】



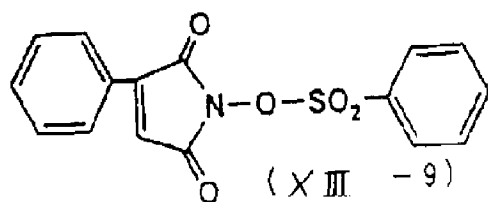
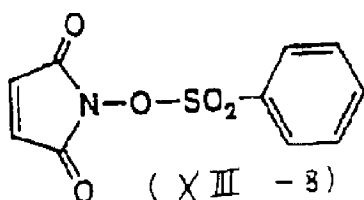
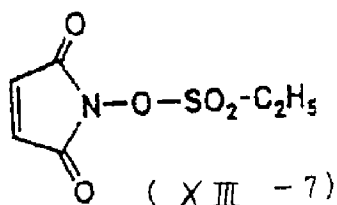
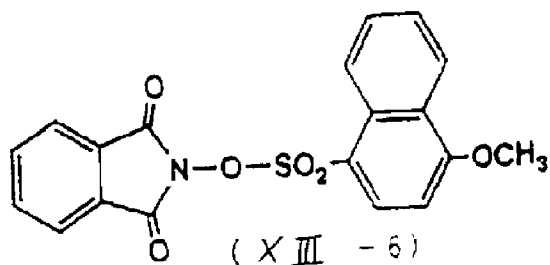
(XIII-3)

40

【0079】

【化54】

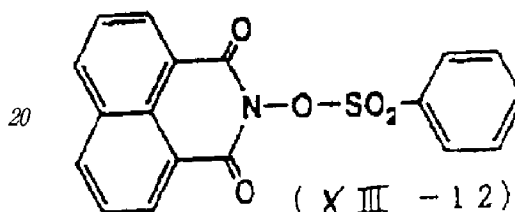
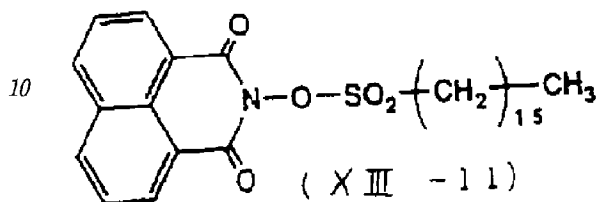
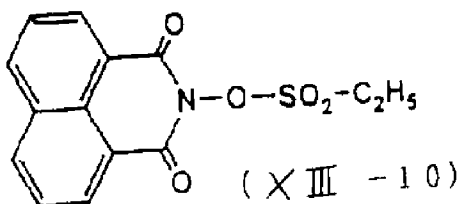
77



【0081】

【化56】

78



【0082】これらの活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全固形分を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～20重量%の範囲で使用される。

【0083】本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じて、前記酸を発生する化合物の光酸発生効率を増大させる化合物（増感剤）、染料、顔料、可塑剤、更にポジ型感光性組成物のアルカリ水溶液への溶解性を調整する目的で公知の種々の化合物を使用することができる。増感剤としては、ピレン、ペリレン等の電子供与性化合物、あるいはメロシアニン色素、シアニン色素等を使用できるが、これらに限定されるものではない。これらの増感剤と前記成分（b）との割合は、好ましくはモル比で0.01/1～20/1、重量比で0.1/1～5/1の範囲である。また、本発明のポジ型感光性組成物には着色剤として染料を用いることができるが、好適な染料としては油性染料又は塩基性染料がある。具体的には、例えばオイルイエロー#101、オイルイエロー#130、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエンタル化学工業（株）製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、ローダミンB（CI45170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。

【0084】これらの染料は、感光性組成物の全固形分に対し、0.01～10重量%、好ましくは0.1～3重量%の割合で感光性組成物中に添加することができる。また、本発明のポジ型感光性組成物のアルカリ水溶液への溶解性を調整する化合物としては、環状酸無水物、その他のフィラーなどを加えることができる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているような無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、ピロメリット酸等がある。これらの環状酸無水物を好ましくは感光性組成物の全固形分に対し1～15重量%含有させることによって感度を最大3倍程度まで高めることができる。更に露光部と未露光部との溶解性の差を出す目的で、例えば特開昭62-27829号、特開昭63-250642号、特開昭63-139343号、特願平2-177031号、特願平2-1381150号、特願平2-181151号、特願昭59-45439号、特開昭63-139343号、特開昭48-39003号、特開昭51-120714号、特開昭53-133429号、特開昭55-126236号、特開平1-106038号、特開昭64-57258号等の公報又は明細書に記載の酸により加水分解され、アルカリ可溶となる化合物を使用することができる。

【0085】本発明のポジ型感光性組成物は、平版印刷版用の材料として使用する場合には上記各成分を溶解する溶剤に溶かして、支持体上に塗布する。また、半導体等のレジスト材料用としては、溶媒に溶解したままで使用する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチラクトン、トルエン、酢酸エチル、ジオキサンなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。溶媒中の上記成分（添加物を含む全固形分）の濃度は、好ましくは2～50重量%である。また、塗布して使用する場合、塗布量は用途により異なるが、例えば感光性平版印刷版についていえば一般的に固形分として0.5～3.0g/m²、またフォトリジストについていえば一般的に固形分として0.1～3.0g/m²が好ましい。塗布量が少なくなるにつれて、感光性は大になるが、感光膜の皮膚特性は低下する。

【0086】本発明のポジ型感光性組成物を用いて平版印刷版を製造する場合、その支持体としては、例えば、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などのような金属板、例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。アルミニウム板の表面をワイヤブラシングレイニング、研磨粒子のスラリーを注ぎながらナイロンブラシ粗面化するブラシングレイニング、ボールグレイニング、液体ホーニングによるグレイニング、バフグレイニング等の機械的方法、HFやAlCl₃、HClをエッチャントとするケミカルグレイニング、硝酸又は塩酸を電解液とする電解グレイニングやこれらの粗面化法を複合させて行った複合グレイニングによって表面を砂目立てした後、必要に応じて酸又はアルカリによりエッチング処理され、引き続き硫酸、リン酸、クロム酸、スルファミン酸又はこれらの混酸中で直流又は交流電源にて陽極酸化を行い、アルミニウム表面に強固な不動態皮膜を設けたものが好ましい。また、砂目立て処理、陽極酸化後、封孔処理を施したものが好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。

【0087】このような不動態皮膜自体でアルミニウム表面は親水化されるが、更に必要に応じて米国特許第2,714,066号明細書や米国特許第3,181,461号明細書に記載されている珪酸塩処理（珪酸钠ナトリウム、珪酸カリウム）、米国特許第2,946,638号明細書に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3,201,247号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許1,108,559号明細書に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1,091,443号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1,134,093号明細書や英国特許第1,230,447号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3,307,951号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭58-16893号や特開昭58-16291号の各公報に記載されている親水性有機高分子化合物と2価の金属イオンとの錯体による下塗処理、特開昭5

9-101651号公報に記載されているスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗によって親水化処理を行ったものは特に好ましい。その他の親水化処理方法としては、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているシリケート電着を挙げることができる。

【0088】本発明のポジ型感光性組成物は公知の塗布技術により上記の支持体上に塗布される。上記の塗布技術の例としては、回転塗布法、ワイヤーバー塗布法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、ブレード塗布法、カーテン塗布法及びスプレー塗布法等を挙げることができる。上記のようにして塗布されたポジ型感光性組成物の層は、40～150℃で30秒～10分間、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて乾燥される。成分(a)と成分(b)との架橋は、感光性組成物の塗布、乾燥時に熱をかける方法又は塗布乾燥後に熱をかける方法等が挙げられる。加熱は、好ましくは60℃以上、更に好ましくは80℃以上で、30秒以上、好ましくは、2分以上行なう。本発明のポジ型感光性組成物をフォトレジストとして使用する場合には銅板又は銅メッキ板、シリコン板、ステンレス板、ガラス板等の種々の材質の基板を支持体として用いることができる。

【0089】本発明のポジ型感光性組成物を含む感光性平版印刷版又はフォトレジスト等は、通常、像露光、現像工程を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などがある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠紫外線などがある。フォトレジスト用の光源としては、g線、i線、Deep-UV光が好ましく使用される。また、高密度エネルギービーム（レーザービーム又は電子線）による走査露光も本発明に使用することができる。このようなレーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザーなどが挙げられる。本発明のポジ型感光性組成物の現像に用いる現像液としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤や、テトラアルキルアンモニウムハイドライドなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当であり、それらの濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やアルコールなどのような有機溶媒を加えることもできる。

【0090】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性組成物は、高い感光性を有し、かつ、広範囲の波長光の使用が可能である。

【0091】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明内容がこれにより限定されるものではない。

実施例1～24、比較例1～3

厚さ0.24mmの2Sアルミニウム板を80℃に保った第三リン酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで砂目立てした後、アルミン酸ナトリウムで約10分間エッチングして、硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマット処理を行った。このアルミニウム板を20%硫酸中で電流密度2A/dm²において2分間陽極酸化を行った。次の下記表1に示される化合物を用いて、下記処方のおりに27種類の感光液[A]～1～[A]～24、[A']～1～[A']～3を調製した。この感光液を陽極酸化したアルミニウム板上に塗布し、100℃で10分間乾燥して各々の感光性平版印刷版を作成した。このときの塗布量は全て乾燥重量で1.7g/m²になるように調整した。

感光液処方[A]

表1の線状高分子	2.0g
表1のビニルエーテル化合物	0.4g
表1の光酸発生剤	0.1g
ジオキサン	50.0g
メタノール	15.0g

乾燥時の熱による感光層の架橋を確認するため、得られた感光性平版印刷版を表2に示す溶媒に5分間浸漬し、水洗したあと塗膜の溶解状態を観察した。その結果を表2に示す。○は溶解、△は一部溶解（膜減り）、×は不溶を表す。次に、得られた感光性平版印刷版の感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、2KWの高圧水銀灯で50cmの距離から20秒露光を行なった。露光した感光性平版印刷版を120℃で5分加熱した後、以下の組成の現像液原液

(Y) :

水	80g
トリエタノールアミン	3g
t-ブチルナフタレン	
スルホン酸ナトリウム	8g
ベンジルアルコール	9g

の2倍希釈水溶液で25℃において60秒間浸漬し、現像したところ、本発明の感光性組成物はすべて鮮明なポジ画像が得られた。結果を表3に示す。

【0092】

【表1】

表 1

感光液 線 状 高 分 子 ビニルエー 光酸発生剤

		テル化合物		
実施例1	[A]-1	メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/メタ クリル酸メチル=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=2.8万	II-11	X-21
	2	メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/メタ クリル酸メチル=30/10/60 (重量%)、分子量Mw=2.9万	II-11	X-21
	3	メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/メタ クリル酸メチル=35/5/60 (重量%)、分子量Mw=2.7万	II-11	X-21
	4	アクリル酸/2-ヒドロキシエ チルメタクリレート/ベンジ ルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=3.2万	II-11	X-21
	5	アクリル酸/2-ヒドロキシエ チルメタクリレート/ベンジ ルメタクリレート=30/10/60 (重量%)、分子量Mw=2.9万	II-11	X-21
	6	アクリル酸/2-ヒドロキシエ チルメタクリレート/ベンジ ルメタクリレート=35/5/60 (重量%)、分子量Mw=3.5万	II-11	X-21
	7	メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=4.2万	II-11	X-21
	8	イタコン酸/p-(2-ヒドロキシエ チル) スチレン/アクリル酸メ チル=15/20/65 (重量%)、 分子量Mw=4.2万	II-11	X-21
	9	マレイン酸/p-ヒドロキシル スチレン/アクリル酸エチル= 15/50/35 (重量%)、分子量Mw =3.2万	II-11	X-21
	10	アクリル樹脂「カルボセットXL -44」グッドリッチ社製	II-11	X-21
	11	アクリル樹脂「カルボセット 525」グッドリッチ社製	II-11	X-21
	12	アクリル樹脂「カルボセット 526」グッドリッチ社製	II-11	X-21
	13	メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=4.2万	II-9	X-21
	14	メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60	II-35	X-21

85

86

		(重量%)、分子量Mw=4.2万		
15	15	メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=4.2万	VII-9	XI-32
16	16	メタクリル酸/2-ヒドロキシ シエチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=4.2万	VII-11	X-21
17	17	同上	VII-3	X-22
18	18	同上	VII-6	X-22
19	19	同上	VII-13	VIII-3
20	20	同上	II-11	X-22
21	21	同上	II-11	IX-8
22	22	同上	II-4	XII-10
23	23	同上	II-17	XIII-12
24	24	メタクリル酸/ベンジルメタ クリレート=20/80(重量%) 分子量2.8万、1g及び メタクリル酸/2-ヒドロ キシエチルメタクリレート =50/50(重量%) 分子量 2.2万、1g	II-11	X-21
<hr/>				
比較例1	[A']-1	メタクリル酸/2-ヒドロキシ エチルメタクリレート/ベン ジルメタクリレート=20/20/60 (重量%)、分子量Mw=4.2万	II-11	なし
2	2	メタクリル酸/メチルメタク リレート=40/60(重量%)、 分子量Mw=3.2万	II-11	X-21
3	3	2-ヒドロキシエチルメタクリ レート/ベンジルメタクリレ ート=20/80(重量%)、 分子量Mw=4.3万	II-12	X-21

【0093】

【表2】

表2 乾燥塗膜の溶解性

	Y/水(1/2)	メチルエチルケトン	ジオキサン	トルエン
実施例1	×	×	×	×
2	×	×	×	×
3	×	×	×	×
4	×	×	×	×
5	×	×	×	×
6	×	×	×	×
7	×	×	×	×
8	×	×	×	×
9	×	×	×	×
10	×	×	×	×
11	×	×	×	×
12	×	×	×	×
13	×	×	×	×

87				88
14	×	×	×	×
15	×	×	×	×
16	×	×	×	×
17	×	×	×	×
18	×	×	×	×
19	×	×	×	×
20	×	×	×	×
21	×	×	×	×
22	×	×	×	×
23	×	×	×	×
24	×	×	×	×
比較例 1	×	×	×	×
2	○	○	○	△
3	×	○	○	△

【0094】

* * 【表3】

表 3

	画像性能	グレースケールの段数
実施例 1	鮮明なポジ画像	10
2	鮮明なポジ画像	9
3	鮮明なポジ画像	8
4	鮮明なポジ画像	11
5	鮮明なポジ画像	11
6	鮮明なポジ画像	10
7	鮮明なポジ画像	12
8	鮮明なポジ画像	12
9	鮮明なポジ画像	12
10	鮮明なポジ画像	10
11	鮮明なポジ画像	8
12	鮮明なポジ画像	9
13	鮮明なポジ画像	9
14	鮮明なポジ画像	10
15	鮮明なポジ画像	10
16	鮮明なポジ画像	4
17	鮮明なポジ画像	7
18	鮮明なポジ画像	6
19	鮮明なポジ画像	4
20	鮮明なポジ画像	13
21	鮮明なポジ画像	2
22	鮮明なポジ画像	5
23	鮮明なポジ画像	7
24	鮮明なポジ画像	3
比較例 1	露光部、未露光部とも不溶	
2	露光部、未露光部とも溶解	
3	露光部、未露光部とも膜減り（画像なし）	

【0095】実施例25～28

厚さ2mmのシリコンウェハ上に感光液〔A〕-1、〔A〕-4、〔A〕-7及び〔A〕-16をスピンナーで塗布し、120℃で2分間乾燥させ、乾燥時の膜厚が1g/m²になるように調整した。得られたレジストを波長436nmの単色光を用いた縮小投影露光装置（ステ

ッパー）を用いて露光し、その後120℃で3分間加熱した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.4%水溶液で60秒現像することにより、レジストパターンを形成させた。その結果、すべてのサンプルにおいて0.7μmのライン及びスペースの良好なパターンが得られた。

実施例29

実施例17で得られた感光性平版印刷版を感光層上に濃度差0.15のグレースケールを密着させ、2KWの高圧水銀灯で50cmの距離から20秒間露光を行った。露光した感光性平版印刷版を120℃で5分加熱した後、Y-3C（商品名：富士写真フィルム（株）製）の2倍希釈水溶液で25℃において、20秒、30秒、1分、2

分、5分、10分と現像時間を変えて現像した。その結果、すべてにおいて良好なポジ画像が得られ、グレースケール段数はすべて13段であった。以上の結果により、本発明のポジ型感光性組成物は高感度であり、鮮明なポジ画像が得られた。また、実施例29よりポジ型感光性組成物の現像ラチチュードは広いことがわかった。